

INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA

FORMULAÇÃO DE UMA RESINA EXPERIMENTAL E ESTUDO DAS SUAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICO-QUÍMICAS

Trabalho submetido por
Hugo Aloïs Konopnicki
para a obtenção do grau de Mestre em Medicina Dentária

Junho de 2023

INSTITUTO UNIVERSITÁRIO EGAS MONIZ

MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA

FORMULAÇÃO DE UMA RESINA EXPERIMENTAL E ESTUDO DAS SUAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICO-QUÍMICAS

Trabalho submetido por
Hugo Aloïs Konopnicki
para a obtenção do grau de **Mestre** em Medicina Dentária

Trabalho orientado por
Prof. Doutor Mário Humberto dos Santos Cruz Polido

e coorientado por
Prof. Doutor António Sales Delgado e Prof.^a Doutora Joana Vasconcelos e Cruz

Junho de 2023

Agradecimentos

Começo por agradecer o meu orientador, o Prof. Doutor Mário Humberto dos Santos Cruz Polido, e o meu co-orientador, o Prof. Doutor António Sales Delgado, pela orientação e apoio inestimáveis desde o início até o fim deste projeto de tese.

Gostaria de estender meus agradecimentos ao Instituto Universitário Egas Moniz por me proporcionar a oportunidade de realizar meu sonho de ingressar no mestrado integrado de Medicina Dentária. Estou imensamente grato pela educação de qualidade e pelas oportunidades de aprendizado que recebi ao longo do programa.

À minha família, gostaria de expressar meu amor e gratidão profundos. Seu apoio sem falhas e encorajamento constante foram uma fonte de força durante todo o meu mestrado. Sou verdadeiramente abençoado por ter vocês em minha vida, e sou grato por cada abraço reconfortante e por acreditarem em mim quando eu mesmo duvidei.

Obrigado a Abigaëlle por me terem apoiado ao longo destes 5 anos juntos.

Aos meus amigos e amigas, palavras não são suficientes para expressar minha gratidão por sua presença constante, vocês foram meu apoio durante momentos desafiadores e compartilharam comigo momentos de alegria e celebração.

Gostaria de fazer uma menção especial a meus amigos e colegas de quarto, Théo e Auguste, agradeço por todas as conversas, risadas e momentos compartilhados juntos. Sou grato por ter você como amigos.

Resumo

Objetivos: Avaliar e comparar a cinética de polimerização e a contração de polimerização de resinas compostas experimentais, formuladas com diferentes concentrações de prata coloidal (0, 0.5, 1 ou 2.5%), originando 4 resinas compostas experimentais.

Materiais e Métodos: Para o presente estudo foram preparadas resinas compostas experimentais contendo uma matriz de uretano dimetacrilato (UDMA) e dimetacrilato de polipropilenoglicol (PPGDMA), e uma fase inorgânica microhíbrida com aluminossilicatos de bário e sílica. À matriz orgânica foi adicionada prata coloidal líquida, variando a concentração em peso (0%; 0,5%; 1% e 2,5%). A cinética de polimerização foi investigada utilizando a técnica de reflexão atenuada com espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (ATR-FTIR). Discos de 2 x 10 mm foram preparados e colocados sobre o cristal de diamante do ATR. Os discos foram polimerizados por 20 s, utilizando um fotopolimerizador de luz LED com uma intensidade de saída de 1200 mW/cm². Espectros de FTIR foram adquiridos antes, durante e depois de 20 min da fotopolimerização utilizando o software de cinética TimeBase (Perkin-Elmer, MA, EUA). As taxas de conversão extrapoladas, taxa de polimerização e tempo de semi-vida foram derivadas. A contração da polimerização foi medida seguindo o princípio de Arquimedes ($n=3$).

Resultados: A taxa de conversão e a taxa de polimerização diminuíram com o aumento da prata coloidal de 0 a 1% de concentração. Os resultados para a concentração de 2,5% não puderam ser analisados porque não houve suficiente polimerização.

A semi-vida permaneceu a mesma para todas as formulações. A contração de polimerização diminuiu de 3,3% para 2,1% com o aumento da prata coloidal de 0 para 2,5%.

Conclusões: Com base nos resultados, concluiu-se que uma concentração de prata coloidal de 0,5% foi a menos prejudicada no que toca às propriedades físico-químicas da resina composta, mantendo parâmetros de cinética e uma contração de polimerização aceitáveis.

Palavras-chave: fotopolimerização, resina composta, contração de polimerização, cinética de polimerização

Abstract

Objectives: To evaluate and compare the polymerization kinetics and polymerization shrinkage of experimental composite resins, formulated with functional monomers with different concentrations by weight (0, 0.5, 1 or 2.5%), resulting in 4 experimental composite resins.

Methods: For the present study, 4 experimental composite resins were prepared. The composite resins were formulated with a conventional organic matrix using monomers such as urethane dimethacrylate (UDMA) and polypropylene-glycol-dimethacrylate (PPGDMA). They were combined with a microhybrid inorganic phase containing barium aluminosilicate glasses and functional particles, varying the concentration by weight (0%; 0.5%; 1% and 2.5%). The polymerization kinetics were investigated using the attenuated reflectance technique with Fourier Transform Infrared spectroscopy (ATR-FTIR). Discs of 2 x 10 mm were prepared and placed on the ATR diamond crystal. The discs were polymerized for 20 s or 40 s using an LED light photopolymeriser with an output intensity of 1200 mW/cm². FTIR spectra were acquired before, during and after 20 min of photopolymerisation using TimeBase kinetics software (Perkin-Elmer, MA, USA). Extrapolated conversion rates, polymerisation rate and half-life time were calculated. Polymerization shrinkage ($n=3$) was measured following the Archimedes method.

Results: The degree of conversion and polymerisation rate decreased with increasing colloidal silver from 0 to 1% concentration. The results for the 2.5% concentration could not be analysed for because there was insufficient polymerisation.

The half-life remained the same for all formulations. Polymerization shrinkage decreased from 3.3% to 2.1% with increasing colloidal silver from 0 to 2.5%.

Conclusions: Based on the results, it was concluded that a colloidal silver concentration of 0.5% was the least detrimental with regard to the physicochemical properties of the composite resin, maintaining kinetic parameters and an acceptable polymerisation shrinkage.

Keywords: light-curing, composite resin, polymerization shrinkage, polymerization kinetics

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO.....	13
1. Materiais Restauradores Diretos Atuais.....	13
1.1. Resinas Compostas.....	13
2. Limitações das resinas compostas atuais.....	20
2.1. Polimerização.....	20
2.2. Toxicidade.....	21
2.3. Inatividade das resinas de atuais.....	22
3. Estudos de fotopolimerização.....	24
3.1. O mecanismo de fotopolimerização.....	24
3.2. Fatores que influenciam a fotopolimerização.....	26
3.3. Métodos laboratoriais de teste.....	27
4. ENQUADRAMENTO.....	29
II. OBJETIVOS DO ESTUDO	31
III. HIPÓTESES DO ESTUDO	31
IV. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
1. Materiais de Estudo.....	33
2. Preparação das amostras.....	33
2.1. Formulação das resinas compostas experimentais.....	34
3. Estudo da Cinética de Polimerização	35
4. Estudo da Contração de Polimerização.....	37
5. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	39
V. RESULTADOS	41
1. Cinética de polimerização.....	41
2. Contração de polimerização.....	42
VI. DISCUSSÃO.....	45
1. Importância do estudo e justificativa	45
2. Cinética de polimerização.....	46
3. Contração de polimerização.....	47
4. Limitações	49
5. Recomendações futuras.....	49
VII. CONCLUSÃO.....	51
VIII. PERSPETIVAS FUTURAS	53
IX. BIBLIOGRAFIA	55

Índice de Tabelas

Tabela 1. Propriedades mecânicas e respectivos valores de dureza de tecidos duros dentários e materiais de restauração dentária a compressão.....	16
Tabela 2. Tabela que resume as principais propriedades mecânicas estudadas e os seus ensaios relativos	17
Tabela 3. Tabela que resume as principais propriedades físico-químicas estudadas e os seus ensaios relativos	17
Tabela 4. Tabela de materiais utilizados e respectivas composições químicas, fabricantes, lotes e validade	33
Tabela 5. Protocolo de estudo de cinética de polimerização	36
Tabela 6. Protocolo de estudo de contração de polimerização	38

Índice de Figuras

Figura 1. Representação esquemática de uma resina composta	15
Figura 2. Efeito da distância entre a ponta da luz na irradiação	27
Figura 3. ATR-FTIR e o cristal de diamante a onde esta colocada a amostra (Spectrum-65, Perkin-Elmer, MA, EUA)	36
Figura 4. Pesagem de uma amostra com o kit de determinação de densidade comercial da Mettler Toledo X (Mettler Instrument Co., Highstone, NJ, USA)	39
Figura 5. Taxa de conversão e taxa de polimerização, resultante dos resultados do ensaio de cinética de polimerização em diferentes concentrações de prata coloidal. As barras de erro constituem erro padrão da resina composta com concentração 2.5%	41
Figura 6. Tempo de semi-vida em diferentes concentrações de prata coloidal. A barra de erro constitua erro padrão da resina composta com concentração 2.5%	42
Figura 7. Contração de polimerização, em percentagem de volume, consoante a concentração de prata coloidal adicionada (Bonferroni post-hoc, $p < 0,05$)	43

Lista de Siglas

10-MDP - 10-Metacriloiloxidecil Dihidrogeno Fosfato

ADN - Ácido Desoxirribonucleico

ANOVA - *Analysis of Variance*

ATR - Reflexão Total Atenuada

Ag - Prata

BaG - Vidro de Bário

Bis-GMA - Bisfenol-A glicidil dimetacrilato

CADTH - *Canadian Agency for Drugs and Technologies in Health*

CFQ - Canforoquinona

CMM - Máquina de Medição Tridimensional

Cu - Cobre

DTA - Calorimetria Diferencial de Varrimento

EPR - Ressonância Paramagnética Eletrónica

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier

HEMA - Hidroxietil Metacrilato

ISO - *International Organization for Standardization*

LED - Díodos Emissores de Luz

NACP - Nanopartículas de Fosfato de Cálcio Amorfo

OCT - Tomografia de Coerência Ótica

OMS - Organização Mundial da Saúde

PAC - Fotopolimerização por Arco de Plasma

PPGDMA - Polipropileno Glicol-Dimetacrilato

QADM - Monómeros de Amónio Quaternário de Metacrilato

QTH - Quartzo-Tungsténio-Halogénio

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

TEGDMA - Dimetacrilato de Trietileno Glicol

UDMA – Dimetacrilato de Uretano

wt% - Percentagem em Peso

ZnO - Óxido de Zinco

I. INTRODUÇÃO

1. Materiais Restauradores Diretos Atuais

De acordo com o último relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS) publicado em 2022, a cárie dentária é uma das doenças mais prevalentes que afeta 2.5 bilhões de pessoas em todo o mundo, e é ainda responsável por elevada carga e custos nos sistemas de saúde (OMS, 2022). Esta é uma doença infecciosa, que resulta numa desmineralização fásica em consequência de subprodutos metabólicos bacterianos (Badet et al., 2004).

Vários materiais foram desenvolvidos ao longo dos anos para tratar as cáries dentárias, em substituição dos tecidos mineralizados perdidos e, foi na década de 1830, que Auguste Taveau propôs a utilização da amálgama de prata como uma solução específica (Molin et al., 1992). Este material foi habitualmente utilizado durante décadas, até à Convenção de Minamata, assinada em 2013. Aqui, determinou-se a eliminação gradual do uso de mercúrio em diversos setores, incluindo a Medicina Dentária, devido aos seus potenciais efeitos negativos na saúde e no meio ambiente.

Desde então, a busca por materiais alternativos, seguros e eficazes tem sido intensificada com o objetivo de reduzir os custos e melhorar a qualidade dos tratamentos dentários. (Bayne et al., 2019). É por esta razão que a composição das resinas compostas evoluiu consideravelmente desde que estes materiais foram introduzidos na medicina dentária há mais de 60 anos (Ferracane, 2011).

1.1. Resinas Compostas

1.1.1. Definição e classificação

Uma resina composta é um material composto por fases de natureza ou origem distintas e cujas características mecânicas são superiores às dos materiais utilizados na sua composição, na sua forma individual (Bayne et al., 2019).

Estes materiais são geralmente constituídos por uma fase orgânica que pode representar 25-50% do volume da resina composta. Isto inclui os monómeros de resina matriciais, monómeros considerados diluentes por diminuírem a viscosidade, um sistema de polimerização e outros aditivos (Raskin et al., 2009). A matriz orgânica é composta por monómeros fluídos que são convertidos num polímero rígido, final, através de uma reacção de polimerização (Lang et al, 2022). A matriz orgânica é baseada na química de monómeros de metacrilato, mono ou dimetacrilatos, estes últimos que permitem a criação de ligações cruzadas durante a formação do polímero. Os monómeros de corpo matricial mais utilizados em Medicina Dentária, são o Bisfenol-A glicidil dimetacrilato (Bis-GMA) ou outros dimetacrilatos alternativos como o uretano dimetacrilato (UDMA) (Li et al., 2022). Aos monómeros de corpo são adicionados diluentes, e a sua quantidade depende da viscosidade esperada do material restaurador. Quanto mais fluído o material tiver de ser, maior será a quantidade de diluente incorporado (Davy et al., 1998). Os monómeros de baixa viscosidade podem ser, como exemplo o dimetacrilato de trietileno glicol (TEGDMA), que é o mais utilizado ou mais recentemente o Polipropileno Glicol-Dimetacrilato (PPGDMA) (Walters et al., 2016). Os agentes de polimerização dependem do tipo de polimerização da resina composta. Esta é tipicamente fotopolimerização, resultante da ação da luz visível ou ultravioleta sobre os fotoiniciadores (Leprince et al., 2010)

A segunda fase da resina composta é a fase inorgânica. Ela pode representar 25% a 74% do volume da resina composta. Consiste em partículas de carga que melhoram as propriedades mecânicas da resina composta (Raskin et al., 2009). Ao reduzirem a quantidade de matriz orgânica, controlam a contração de polimerização e compensam o coeficiente de expansão térmica excessivamente elevado da matriz (Shah et al., 2021). As cargas, são partículas inorgânicas com variabilidade no tamanho (de 0,04 μm a 100 μm), composição e percentagem por volume (Raskin et al., 2009). As partículas de carga inorgânica são geralmente vidros de silicato, mas também pode haver uma incorporação de outros metais como o silicato de vidros de bário (Vreven et al., 2005).

A coesão entre estas duas fases é assegurada por uma molécula organo-mineral bifuncional que permite a ligação entre as duas fases e condiciona o bom comportamento físico e mecânico da resina composta. O agente de acoplamento é geralmente um silano.

Na Figura 1 vemos representada a composição estrutural de uma resina composta (Raskin et al., 2009).

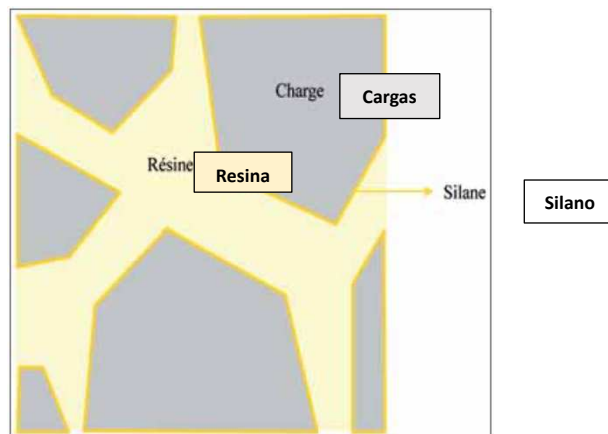


Figura 1. Representação esquemática de uma resina composta.

Com tanta variedade de resinas compostas disponíveis no mercado, a sua classificação era necessária para melhor entender as suas características e para facilitar a sua utilização em vários campos. As classificações destes materiais foram propostas de acordo com a viscosidade (*flowable*, condensável, *packable*), indicação clínica (anterior ou posterior) ou tamanho das partículas de carga (Zimmerli et al., 2010). As resinas *macrofilled* têm partículas de carga maiores (10-50 μm), proporcionando maior resistência mecânica, mas menor estética. As resinas *microfilled* possuem partículas menores (40-50 nm), resultando em melhores propriedades óticas, mas menor resistência. As resinas *nanofilled* são caracterizadas por partículas ultrafinas (5-100 nm), combinando boa estética com propriedades mecânicas satisfatórias. As resinas híbridas utilizam uma combinação de partículas de diferentes tamanhos para obter um equilíbrio entre estética e resistência (Ferracane, 2011).

As resinas compostas atuais aderem ao dente por meio de um sistema adesivo que, com protocolos como a preparação da superfície dentária, aplicação do agente adesivo e polimerização desse agente, desempenha um papel crucial na durabilidade e no sucesso do tratamento restaurador (Blatz et al., 2018). O agente adesivo atua formando uma ligação química com a estrutura dentária, proporcionando uma interface estável no tempo entre o dente e a resina composta (Opdam et al., 2014).

1.1.2. Propriedades das resinas compostas contemporâneas

De acordo com Willems et al. (1993), um material destinado a substituir a perda de tecido dentário deve ter propriedades idênticas ou tão próximas quanto possível da substância a ser substituída. Estas propriedades, que são essencialmente mecânicas, como o módulo de elasticidade, a resistência máxima à tração, a deformação máxima e o valor de dureza Vickers, apresentado na Tabela 1, fornecem excelentes referências mecânicas para seleccionar a resistência ideal do material de acordo com seu uso.

Tabela 1. Propriedades mecânicas e respetivos valores de dureza de tecidos duros dentários e materiais de restauração dentária a compressão (adaptado de Chun et al., 2014).

	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência máxima (MPa)	Estiramento máximo (%)	Dureza de Vickers (HV)
<i>Esmalte</i>	1338.2 ± 307.9	62.2 ± 23.8	4.5 ± 0.8	274.8 ± 18.1
<i>Dentina</i>	1653.7 ± 277.9	193.7 ± 30.6	11.9 ± 0.1	65.6 ± 3.9
<i>Amalgama</i>	1437.5 ± 507.2	115.0 ± 40.6	7.8 ± 0.5	90
<i>Resina composta</i>	833.1 ± 92.4	274.6 ± 52.2	32.8 ± 0.5	86.3–124.2
<i>Cerâmica</i>	1548.4 ± 583.5	55.0 ± 24.8	4.0 ± 0.1	420

O estudo de uma única propriedade não é suficiente para assegurar o desempenho das resinas compostas. No planeamento de novos materiais, o ideal é sempre o estudo de um conjunto de propriedades físico-químicas e mecânicas. Assim, as propriedades mecânicas de qualquer material serão definidas pelo comportamento de uma amostra de material após uma força que irá gerar stress no seu interior. Assim, uma resina composta, e por extensão qualquer biomaterial restaurador, terá que ser caracterizado pelas suas propriedades mecânicas. Estas propriedades são reunidas na Tabela 2, incluem a resistência a diferentes tipos de stress, como a tração, flexão, compressão e fratura, tensões a sua tenacidade, dureza, mas também a sua resistência ao desgaste (Ilie et al., 2017)

Tabela 2. Tabela que resume as principais propriedades mecânicas estudadas e os seus ensaios relativos (adaptado de Ilie et al., 2017).

Clinical issue/ requirement	Properties	Property rank	Method	Test rank
Fracture and deformation resistance	Strength	1	3-Point bending (ISO 4049)	1
			4-Point bending	2
			Impact (ISO 179/1961)	2
			Compression (ASTM D695)	3
			Tensile (ASTM D638)	1
	Fracture toughness	1	Double torsion	2
			Indentation—Vickers	3
			Single-edge notched beam (ASTM E399-12) 1	1
	Fatigue	1	Fatigue strength—Staircase	2
			Fatigue resistance—uniaxial loading (ASTM E606/E606M-12)	2
	Elastic Modulus	1	3-Point bending (ISO 4049)	2
			4-Point bending	1
			Compression (ASTM D695)	3
			Tensile	1
Wear resistance	Wear—abrasion/three body	1	OHSU abrasion (ISO TS No. 14569-2)	1
			Alabama generalized (ISO TS No. 14569-2)	2
	Wear—attrition/contact/two body	1	OHSU attrition (ISO TS No. 14569-2)	2
			Alabama localized (ISO TS No. 14569-2)	3
	Wear—toothbrush	3	Toothbrush/toothpaste (ISO TS No. 14569-2)	3

A segunda parte da avaliação das propriedades de uma resina composta referir-se-à às propriedades físico-químicas. Da mesma forma que para as propriedades mecânicas, as diferentes propriedades serão definidas e caracterizadas na Tabela 3. Estas propriedades são apresentadas em três partes distintas, as relacionadas com a sua utilização, com a reação de polimerização e finalmente com a sua estabilidade, principalmente dimensional (Ferracane et al., 2017).

Tabela 3. Tabela que resume as principais propriedades físico-químicas estudadas e os seus ensaios relativos (adaptado de Ferracane et al., 2017).

Clinical issue/ requirement	Properties	Property rank	Method	Test rank
Technique sensitivity: handling/placement	Stickiness	2	Unplugging force, unplugging work	1
			Measure length/area of withdrawn composite	2
	Sensitivity to ambient light	1	ISO 4049 (Xenon light box)	1
	Viscosity	2	Rheology (with Viscometer)	1
			Pressing under standard load and measure size	2
	Porosity	1	Section — assess under magnification	1
			3D micro-tomography	2

			Archimedes method, ASTM D3171-11 X-ray	2 2
	Radiopacity	1	ISO 4049 (vs. aluminum step wedge) and ISO13116	1
Polymerization	Degree of conversion	1	FTIR (Fourier transform infrared) spectroscopy	1
			Near IR	1
			FT-Raman	2
			DSC (differential scanning calorimetry)	2
	Polymerization Kinetics/rate		FT-IR, NIR, Raman	1
			DSC	1
			Shrinkage/dilatometry	2
			Optical — interferometry, fluorescent probes	2
			Elastic modulus — DMA, rheometer	3
			Acoustic	2
Depth of cure	1	Microhardness vs. Depth	1	
		Chemical vs. depth (FTIR, NIR, Raman)	1	
		Penetrometer	2	
		Solvent dissolution	3	
		Transition in translucency	3	
Dimensional stability	Polymerization shrinkage	1	Bonded disk	1
			Archimedes method — ISO (17304)	1
			SSA = stress–strain analyser	1
			Linometer	2
			Dilatometer (e.g. Hg)	2
			Digital image correlation	2
	Polymerization stress	1	via UTM= universal testing machine	1
			Bioman method	1
			Tensilometer (cantilever beam)	1
			SSA = stress–strain analyser	1
			Photoelastic method	2
			Indentation crack analysis	3
	Hygro (swelling) expansion	1	Laser scanning of disk — stored for 3 months or more in water or other solvent.	1
			Calipers or dial gage	2
			Measuring microscope	2
Thermal expansion			3	Displacement measured over a temperature range

1.1.3. Vantagens e desvantagens

Posto o que foi abordado e discutido em cima, as resinas compostas têm a vantagem de poderem mimetizar o esmalte ou dentina de um dente natural devido às suas propriedades óticas e mecânicas (Pontons-Melo et al., 2011). A translucidez é uma propriedade física entre a opacidade e a transparência, a opalescência é definida como a diferença de croma entre as cores refletidas e transmitidas. Elas podem ser ajustadas para corresponder ao tom e à textura dos dentes envolventes, oferecendo restaurações

esteticamente harmoniosas e discretas (Tabatabaei et al., 2019; Vattanaseangsiri et al., 2022).

Além disso, a sucessiva investigação neste campo levou à adoção da "Medicina Dentária minimamente invasiva" como filosofia. Isto implica uma abordagem sem desgaste dentário excessivo, a fim de favorecer técnicas modernas de adesão (Magne, 2012), poupando o tecido hígido. Tendo em conta a filosofia apontada por Magne (2012), as resinas compostas são fáceis de manipular e aplicar diretamente no dente e podem ser modeladas para obter uma forma e uma estética desejadas. Se, por exemplo, for necessário fazer reparações ou modificações, as resinas compostas podem ser facilmente restauradas ou ajustadas sem necessidade de grandes tratamentos (Redman et al., 2003). Além disso, tal como as amálgamas, as resinas compostas têm a capacidade de se ligarem estreitamente à estrutura dentária, proporcionando no tempo uma excelente adaptação marginal, forma anatómica e brilho (Estay et al., 2018).

No entanto, apesar do protocolo do seu uso estar bem estabelecido, as resinas compostas ainda revelam algumas desvantagens. Uma restauração a resina composta tem um tempo de vida limitado (~ 7,5 anos), em média, as restaurações de amálgama duram mais tempo (+ de 15 anos) e custam menos (Khangura et al., 2018). Além disso, tendo em conta o tempo de vida mais longo de uma restauração de amálgama, a análise exploratória indicou que uma coroa ou extração dentária ocorreria mais tarde na vida de um doente do que se fosse utilizada resina composta (Khangura et al., 2018). Este tempo de vida varia também de acordo com a resistência adesiva estabelecida na interface, a micro/nanoinfiltração e a sua probabilidade e adaptação marginal. Fatores clínicos, tais como o estado dentário, a técnica restauradora e a força de mastigação também têm um papel na longevidade da restauração da resina composta (Heintze, 2012).

As razões mais comuns para o insucesso são cáries secundárias, fratura de dentes, fratura de restauração, perda de retenção e compromisso estético (Demarco et al., 2023; Kopperud et al., 2012). De acordo com Demarco et al. (2023), as taxas anuais de insucesso das restaurações variaram entre 0,08% e 6,3%. As taxas de sobrevivência variaram entre 23% e 97,7%, e as taxas de sucesso variaram entre 43,4% e 98,7%. Os fatores de risco para a redução da durabilidade da restauração incluíram fatores ao nível do doente (por exemplo, risco de cárie, hábitos parafuncionais, consultas de check-ups, estatuto socioeconómico), fatores do médico dentista (diferentes operadores, experiência

do operador) e fatores do dente/restauração (tratamento endodôntico, tipo de dente, número de superfícies restauradas). O género do doente e o compósito utilizado geralmente não influenciaram a durabilidade (Demarco et al., 2023).

Uma análise de custo-consequência canadiana da *Canadian Agency for Drugs and Technologies in Health* (CADTH) (2018) que comparou restaurações de amálgama e de resina composta de dentes permanentes posteriores e confirmou que, em média, as restaurações de amálgama duram mais tempo e custam menos. Como o tempo até à fratura foi mais longo em média para as restaurações de amálgama, o custo estimado ao longo da vida das restaurações de amálgama foi menos de metade do que das restaurações de resina composta (Sajjanhar et al., 2019).

Esta interface entre a restauração e o dente continua a ser um desafio que conduz à infiltração bacteriana e, consequentemente, ao aparecimento de cáries secundárias (Bicalho et al., 2014). Este fenómeno deve-se, em parte à contração da polimerização, pode ocorrer descolamento ao longo da interface entre a restauração e o dente ou nas margens da restauração (Soares et al., 2016). Estes temas serão abordados mais aprofundadamente na seção de limitações tão como a toxicidade e as propriedades funcionais.

2. Limitações das resinas compostas atuais

2.1. Polimerização

Durante a polimerização, os materiais de natureza polimérica sofrem uma contração inerente. Este fenómeno acontece uma vez que a conversão de monómeros na rede coesa polimérica, resulta na substituição de ligações *Van der Waals* por ligações covalentes mais curtas, entre os monómeros, e a sua aproximação espacial. Esta diminuição da distância intermolecular é responsável pela contração de polimerização. Adicionalmente, quando a resina composta está aderida às paredes da cavidade, desenvolvem-se tensões de polimerização na interface da ligação (interface resina composta/adetivo/dente) (Gallo et al., 2019; Yap et al., 2000). Isto conduzirá à presença de lacunas na interface dente/resina e é considerado o primeiro indício de falha das restaurações (Hilton et al., 2002).

Um objetivo para melhorar esta desvantagem é controlar e reduzir estes constrangimentos atuando sobre a quantidade de material e a sua taxa de polimerização. Para minimizar problemas e otimizar a performance do material, foi desenvolvida a técnica incremental de 2 mm. Esta depende de vários fatores, tais como o tamanho e a forma da cavidade, o tipo de material restaurador e a técnica de aplicação utilizada (Bicalho et al., 2014; Heintze et al., 2012; Yu et al., 2021).

De modo geral, a natureza e a composição utilizado podem ser ajustados para minimizar problemas de polimerização, tais como contração da polimerização e bolhas de ar na resina composta. Pfeifer et al. (2009), demonstraram que uma concentração mais elevada de fotoiniciadores e em particular a canforoquinona, o fotoiniciador mais frequentemente utilizado em resinas compostas, pode induzir uma criação rápida e significativa de radicais livres, levando a uma reação de polimerização mais rápida e a uma maior conversão final. Como resultado, as propriedades mecânicas do material também podem ser melhoradas (Musanje et al., 2009). No entanto, estudos demonstraram que existe um nível ideal para aumentar a concentração de canforoquinona e que, para além deste nível, o aumento da concentração de fotoiniciador não beneficia a taxa final de conversão (Yoshida et al., 1994). Cada monómero atua de forma própria, por isso, uma seleção adequada de monómeros pode reduzir a retração e a tensão de polimerização sem afetar as propriedades mecânicas (He et al., 2018). Tendo em conta estes dois parâmetros, as propriedades físicas e mecânicas das resinas compostas podem ser melhoradas e aumentar a durabilidade das mesmas

A luz é o principal ativador na iniciação da reação de polimerização, e os seus parâmetros podem afetar os resultados clínicos. Se a resina composta pré-polimerizar antes da colocação e manuseamento do material pelo medico dentista, isso pode prejudicar a correta conformação e causar bolhas na restauração (Rocha et al., 2022).

2.2. Toxicidade

Como indicado anteriormente, na polimerização, as resinas compostas contêm monómeros que não reagem, sendo que cada monómero tem uma natureza distinta. Na matriz orgânica da resina, temos em simultâneo monómeros com e sem capacidade de reticulação. A libertação e difusão destes monómeros residuais não polimerizados na cavidade oral e nos tecidos é o resultado de uma polimerização incompleta e acaba por

ser a principal causa de citotoxicidade das resinas compostas dentárias (Bationo et al., 2021; Salehi et al., 2015).

Estudos demonstraram que a irritação pulpar após a colocação de uma restauração com resina composta é atribuída à atividade bacteriana e/ou infiltração de moléculas irritantes como o TEGDMA e HEMA nos sistemas adesivos e resinas compostas (Bergenholtz, 2000; Reichl et al., 2006). Também o 10-MDP, monómero funcional ácido que faz parte de sistemas adesivos e formulações de resinas auto-adesivas perturba significativamente a capacidade de diferenciação das células pulpares em odontoblastos, produzindo efeitos negativos na formação de dentina reparadora (Kim et al., 2015).

A citotoxicidade dos monómeros residuais nas resinas compostas foi avaliada por Botsali et al. (2014). A perda de viabilidade celular com indução de apoptose, necrose e perturbação da mucosa oral são exemplos da toxicidade dos monómeros (Reichl et al., 2006; Schweikl et al., 2006). Os fibroblastos são as células alvo dos componentes químicos libertados pelos materiais de restauração dentária (Moharamzadeh et al., 2007). Estes monómeros livres têm a capacidade de provocar reações orais como inflamação gengival e irritação (Cohn-Inostroza et al., 2015), promovendo também o crescimento bacteriano e desenvolvimento de caries secundárias (Goldberg., 2007).

A citotoxicidade é uma preocupação major na área dos materiais dentários, assim é importante reduzir a citotoxicidade dos materiais dentários, evitando substâncias reativas e citotóxicas que causam efeitos adversos. Dos Santos et al. (2012) comprovaram que usar complexos de monómeros que atinjam uma taxa de conversão mais elevada apresentem menor citotoxicidade.

2.3. Inatividade das resinas de atuais

Até hoje, as resinas têm sido utilizadas principalmente pelas suas qualidades estéticas e mecânicas nos tecidos dentários, não apresentando ainda propriedades funcionais (Melo et al., 2013). Materiais funcionais como os materiais bioativos são responsáveis por interagir diretamente com o seu ambiente. Estes materiais podem ter a

capacidade de adesão química, induzir a libertação de uma substância bioativa, como iões benéficos, podendo ter uma abordagem remineralizante (Patel et al., 2020).

Na revisão sistemática realizada por Iftikhar et al. (2021), os autores realizaram uma análise das tendências atuais sobre biomateriais dentários entre 2007 e 2019. Os resultados mostraram um aumento significativo no número de publicações, os biomateriais são cada vez mais estudados e citados incluindo nano-hidroxiapatita sintética, vidros bioativos e nanopartículas de prata. A análise das tendências atuais evidenciou a evolução dos biomateriais dentários para materiais mais funcionais, com propriedades físicas, mecânicas, estéticas e biológicas especificamente adaptadas para uma melhor adesão, uma cicatrização mais rápida e uma regeneração acelerada dos tecidos afetados.

Vários estudos têm investigado a adição de nanopartículas como a prata (Ag), cobre (Cu), óxido de zinco (ZnO) e quitosano. Estes são acrescentados à resina composta como agentes de libertação para controlar a génese de biofilme (Padovani et al., 2015). Já na matriz orgânica, os monómeros de amónio quaternário de metacrilato (QADM) podem ser utilizados (Cheng et al., 2012). Possuem um ou mais grupos funcionais de metacrilato para participar nas reações de polimerização, apresentam baixa citotoxicidade e excelente atividade antimicrobiana a longo prazo e sem degradação ao longo do tempo (Makvandi et al., 2018).

Entre estas estratégias, a prata (Ag) têm sido um dos pontos de interesse da investigação nas últimas décadas (Saravanan et al., 2018). Estudos realizados concluíram que as nanopartículas de prata possuem baixa toxicidade, boa biocompatibilidade com células humanas e um amplo espectro de propriedades antibacterianas, antifúngicas e antivirais. As partículas podem afetar as membranas celulares e interferir com a transdução de sinais bacterianos, causando apoptose e propiciando o fim da proliferação celular. Além disso, a libertação de iões Ag^+ de prata são capazes de destruir envelope bacteriano, interferir com a replicação do ADN e inibir a síntese de proteínas (Abuelleil et al., 2015; Liu et al., 2013; Yin et al., 2020). Estas nanopartículas podem também ser transformadas ainda na forma coloidal, os resultados de Tran et al. (2019), indicam que a utilização de prata coloidal é uma forma eficaz de inibir a formação de biofilmes pelas bactérias mais comuns implicadas na formação da placa oral.

A biomineralização é um processo dinâmico, complexo e contínuo através do qual os organismos vivos controlam a precipitação de nanocristais inorgânicos em matrizes orgânicas para formar tecidos biológicos únicos como esmalte, dentina, cimento e osso (Abou et al., 2016). Para uma abordagem remineralizante nas resinas compostas, algumas partículas e estratégias permitirão uma modulação da atividade biológica, de modo a jogar com o equilíbrio da desmineralização/remineralização com o objetivo de favorecer a remineralização (Cheng et al., 2015). As nanopartículas de fosfato de cálcio amorfo (NACP), utilizadas como cargas em resinas compostas permite, com a libertação de iões cálcio e fosfato a um pH baixo cariogénico, neutralizar uma solução de ácido láctico de pH 4, aumentando o pH para quase 6 (Braga., 2019; Moreau et al., 2011), o que poderia evitar a formação de cáries e remineralizar as lesões dentárias (Farooq et al., 2020; Melo et al., 2013).

3. Estudos de fotopolimerização

Como referido anteriormente, a reação de polimerização é um processo químico em que os monómeros combinam-se para formar cadeias poliméricas mais longas. É um processo importante na síntese de muitos materiais, incluindo plásticos, resinas, fibras e elastómeros (Braun et al., 2009; Leprince et al., 2010). As resinas compostas polimerizam por uma reação de polimerização por adição de radicais livres. Este mecanismo de polimerização específico pode ser dividido em quatro fases: activação, iniciação, propagação e terminação.

3.1. O mecanismo de fotopolimerização

A fase de activação e iniciação permite a produção de radicais livres. Sob a ação de um ativador, um iniciador produz moléculas excitadas. Estas moléculas são radicais livres que podem reagir com os monómeros vizinhos pela formação de ligação carbono-carbono ($C=C$) entre si, formando uma ligação covalente estável (Braun et al., 2009). O ativador na reação de fotopolimerização é fotónico (luz), há quatro tipos de dispositivos de fotopolimerização que incluem dispositivo de quartzo-tungsténio-halogénio (QTH), díodos emissores de luz (LED), fotopolimerização por arco de plasma (PAC) e por laser (Ozturk et al., 2013). Assim, fatores como a concentração dos componentes de iniciação, a temperatura e a quantidade de energia de exposição (ex: irradiância de luz), são fatores

que influenciarão significativamente a velocidade a que o processo de polimerização decorre (Rueggeberg et al., 2017).

Na fase de propagação, o primeiro monómero que se apresenta como radical livre procura depois outras espécies monoméricas ricas em eletrões, com as quais reage para formar ligações covalentes, e também cria subsequentemente uma extremidade radical para cada unidade monomérica que se junta (Ribas-Massonis et al., 2022). Desta forma, a cadeia polimérica alonga-se, adicionando covalentemente uma unidade monomérica de cada vez (Ribas-Massonis et al., 2022). A consistência do material altera-se e obtêm-se duas fases (Leprince et al., 2013). A fase de gelificação com mudança de um líquido viscoso para um gel elástico. Nesta, a mobilidade dos radicais livres é limitada, mas os monómeros, sendo mais pequenos, podem deslocar-se e criar locais de iniciação. Observa-se uma auto-aceleração, e a taxa de polimerização aumenta rapidamente (Leprince et al., 2013). Na fase de vitrificação, existe a passagem de um estado borrachoso a um estado vítreo. A mobilidade dos monómeros é limitada, assiste-se a uma auto-desaceleração, a taxa de polimerização diminui. Isto explica porque é que a taxa de conversão, por outras palavras, a proporção de moléculas que reagiram, não pode atingir os 100%, mesmo em perfeitas condições de polimerização (Leprince et al., 2013).

Com o aumento da incorporação do monómero na rede polimérica em expansão, a viscosidade do sistema de resina aumenta e a taxa de difusão das extremidades radicais em expansão é muito reduzida, resultando numa diminuição global da taxa de polimerização, bem como no esgotamento do monómero não reagido disponível (Rueggeberg et al., 2017).

A última etapa é a fase de terminação. Esta fase corresponde à paragem do crescimento da cadeia pelo encontro do polímero, através do seu radical livre com outro radical livre ou com uma molécula de hidroquinona, de oxigénio, água ou outros contaminantes como a saliva e o sangue (Keh et al., 2002). A terminação corresponde também à impossibilidade de ligação dos monómeros residuais devido à solidificação do sistema polimérico que se estabelece (Moldovan et al., 2019). É importante salientar que a reacção de polimerização nunca está completa. Isto deixa radicais livres e monómeros não reagidos, que podem ser libertados (Van Landuyt et al., 2011).

3.2. Fatores que influenciam a fotopolimerização

Como referido anteriormente, a fotopolimerização é uma reação complexa com muitas implicações clínicas. Para além da composição do material, é influenciada por múltiplos factores, tais como a técnica do operador, o substrato dentário, a temperatura e o dispositivo de fotopolimerização. Compreender estas interações é essencial para obter resultados ideais (Cadenaro et al., 2018).

Em primeiro lugar, é óbvio que o material de restauração, e mais especificamente a sua composição influencia a profundidade de polimerização. Por exemplo, as resinas compostas com cores mais escuras e/ou mais opacas tendem a absorver mais luz e, portanto, requerem tempos de polimerização mais longos (Bayne et al., 2002). Ainda assim é necessário saber-se que a polimerização da camada superficial do compósito não é um indicador de polimerização nas camadas mais profundas (Marovic et al., 2021). O tamanho das partículas também desempenha um papel na polimerização, o aumento do tamanho das partículas da carga resultou numa diminuição da quantidade de luz transmitida e então da profundidade de cura da resina composta (Fujita et al., 2011). Ao contrário, as partículas de carga mais pequenas e uma maior diferença de índice de refração entre a matriz e as partículas de carga favorecem uma maior dispersão da luz no material de restauração (Malhotra et al., 2010). Estes factores devem ser tidos em conta para obter uma polimerização eficiente e propriedades óticas ótimas.

O operador tem também um papel fundamental no processo de polimerização. Como é que o dispositivo será posicionado, a angulação da ponta de luz com a restauração deve estar sempre paralela à superfície da restauração de modo a obter a máxima intensidade de luz na superfície (Williams et al., 1993). Da mesma forma, a distância é importante, para todas as unidades de fotopolimerização, a profundidade de polimerização geralmente diminui à medida que a distância da ponta aumenta (Dunne et al., 2008). Idealmente, a ponta do dispositivo de fotopolimerização deve estar o mais perto da superfície da restauração sem a tocar para ser eficaz e não afetar a forma (Rode et al., 2009). A relação entre estes factores e a distância pode variar dependendo do dispositivo de fotopolimerização utilizado (Aravamudhan et al., 2006).

Um tempo de exposição *standard* de 20 segundos é normalmente necessário para curar até uma profundidade de 2,0 mm a 2,5 mm com uma densidade de energia de 800

mW/cm². Para um dispositivo que emite 400 mW/cm², é necessário um tempo de exposição de 40 segundos para polimerizar uma camada de resina com 2 mm de espessura (Powers et al., 2007). Os clínicos devem, por esse motivo, informar-se previamente sobre as recomendações dos fabricantes e especificidades do seu dispositivo. De acordo com Price (2017), consoante as suas especificidades, dois fotopolimerizadores distintos podem emitir radiações semelhante na saída de luz mas irradiâncias muito diferentes a uma distância de 6 mm, como evidenciado na Figura 2.

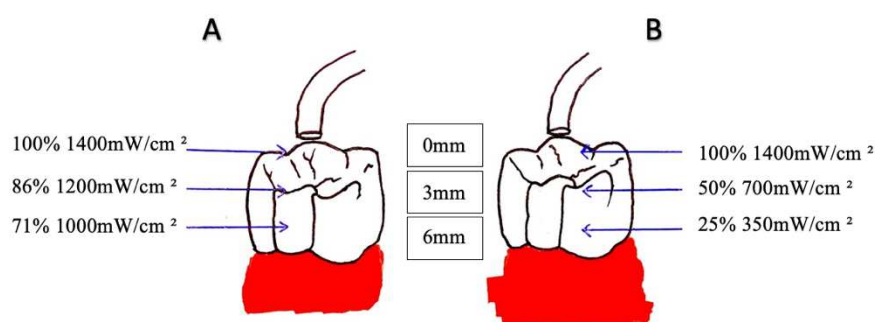


Figura 2. Efeito da distância entre a ponta da luz na irradiação (adaptado de Price, 2017)

Os dispositivos de fotopolimerização dentária devem fornecer a energia de luz adequada para assegurar boas propriedades mecânicas, estabilidade dimensional e biocompatibilidade da resina. Como a intensidade é expressa por unidade de área (mW/cm²), ela diminui proporcionalmente à medida que o diâmetro da ponta aumenta, o que pode ter um impacto significativo na quantidade de luz e energia fornecida à restauração em resina composta (Leprince et al., 2010).

Por fim, o aumento da temperatura da resina leva a uma maior fluidez do material. Isto, resulta numa maior mobilidade das moléculas de monómero dentro da matriz da resina composta e numa maior formação de radicais livres, o que resulta num valor mais elevado da taxa de conversão (Palin et al., 2014). Por conseguinte, para melhorar as propriedades físicas das resinas utilizadas clinicamente pode ser feito o pré-aquecimento através de um dispositivo específico.

3.3. Métodos laboratoriais de teste

Durante a formulação de uma resina composta experimental, é necessário testar propriedades físico-químicas cruciais como a polimerização e o seu efeito de contração.

O objetivo do teste de contração de polimerização em laboratório baseia-se principalmente no princípio de Arquimedes. A capacidade de flutuação de um material num fluido, ou princípio de Arquimedes, é uma técnica experimental bem conhecida que pode ser utilizada para calcular alterações volumétricas (Koplin et al., 2008). Este princípio afirma que, qualquer corpo imerso num gás ou líquido está sujeito a uma força de empuxo ascendente proporcional ao peso do fluido dispersado (Lee et al., 2005). No estudo de Melo Monteiro et al. (2011), a contração de polimerização dos compósitos foi medida através de três métodos, a máquina de medição tridimensional (CMM), a tomografia de coerência ótica (OCT) e o princípio de Arquimedes. Este último relatado por Garoushi et al. (2011), é o único método de medição da contração de polimerização que tem normas de execução publicadas na norma ISO 17304 (Geneva, 2013). Os outros aparelhos, que são de medição ótica, permitem mais simplesmente comparar os resultados obtidos por cada método (De Melo Monteiro et al., 2011).

A cinética de polimerização de uma resina composta refere-se ao estudo da taxa de polimerização, conversão e tempos, durante a formação das cadeias poliméricas que leva à polimerização final das resinas compostas. Foram utilizados, até agora, vários métodos para determinar a taxa de conversão, incluindo a espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Ferracane et al., 1984), a espectroscopia Raman (Gauthier et al., 2005), ressonância paramagnética eletrónica (EPR) (Sustercic et al., 1997), ressonância magnética nuclear (RMN) (Morgan et al., 2002) e calorimetria diferencial de varrimento (DTA) (McCabe et al., 1985). A espectroscopia FTIR é um dos métodos mais amplamente utilizados. Nos últimos anos, a técnica de amostragem por reflexão total atenuada (ATR) tem sido utilizada eficazmente para a determinação da taxa de conversão e aprovado pela *Academy of Dental Materials* (Ferracane et al., 2017). As amostras são examinadas diretamente no estado sólido ou líquido através de um diamante, o tempo de aquisição é ajustável e permite a aquisição de espectros antes, durante e após a polimerização. Os resultados são baseados na comparação das bandas de absorção características da ligação dupla carbono-carbono ($C=C$) do monómero com uma das bandas de referência (Ilie et al., 2014; Moldovan et al., 2019; Moraes et al., 2008). A maioria dos estudos baseia-se na relação entre a banda de reação do metacrilato a 1640 cm^{-1} e o pico a 1610 cm^{-1} utilizado como referência. No entanto, como as vibrações de flexão O-H são absorvidas na mesma região e as contribuições espectrais dos grupos carbonilo podem afetar o pico a 1640 cm^{-1} ,

recomenda-se a seleção de outros picos (Pianelli et al., 1999). O pico a 1320 cm^{-1} tem sido utilizado com sucesso para estudar a polimerização em compósitos dentários com o pico de referência a 1336 cm^{-1} e tem sido preferido ao pico a 1640 cm^{-1} em vários casos (Delgado et al., 2021 ; Walters et al., 2016 ; Young et al., 2004)

4. ENQUADRAMENTO

As resinas fotopolimerizáveis são largamente utilizadas em Medicina Dentária restauradora para vários procedimentos restauradores diretos. Estes materiais oferecem muitas vantagens, incluindo a facilidade de aplicação, a polimerização rápida e a excelente adesão às estruturas dentárias (Arbildo-Veja et al., 2020). No entanto, apesar da sua utilização generalizada, subsistem algumas limitações, particularmente no que respeita à sua fraca longevidade e estabilidade a longo prazo (Pontons-Melo et al., 2011).

Para responder à fraca longevidade dos materiais poliméricos, tem sido sugeridas várias estratégias, as bactérias e a saliva degradam a interface entre o dente e a restauração (Guo et al., 2022). Por isso, torna-se importante estudar a prata coloidal, que se revelou eficaz contra as bactérias Gram-negativas e Gram-positivas e de inibir a formação de biofilmes (Tran et al., 2019 ; Vila Domínguez et al., 2020).

No que diz respeito à estabilidade, vários estudos, como o de Mitragotri et al, (2019), demonstraram que a formulação de biomateriais e a modificação das propriedades físicas, como o tamanho, a forma, as propriedades mecânicas e a textura da superfície, tem um impacto profundo na sua função e então permite obter características físico-químicas e mecânicas diferente e por conseguinte, proporcionam estabilidade dimensional e interna (Jäger et al., 2021)

Adicionalmente, são necessárias serem testadas várias propriedades aquando da formulação inicial de um material. É essencial um conhecimento profundo da cinética de polimerização e da contração de polimerização, para melhorar estas resinas fotopolimerizáveis e otimizar o seu desempenho clínico (Gallo et al., 2019; Ilie et al., 2014). Logo, é fulcral fazer o teste de novas resinas, variando sistematicamente a sua composição e incorporação de partículas bioativas de forma a perceber o seu impacto numa variedade de propriedades, incluindo a contração e a cinética de polimerização. Este é o foco do presente estudo.

II. OBJETIVOS DO ESTUDO

O objetivo deste estudo prende-se com a formulação de novas resinas compostas experimentais, utilizando prata coloidal líquida, variando a sua concentração em peso (0, 1, 2.5 ou 5 wt%), a fim de estudar as propriedades de polimerização. Especificamente, este estudo visa testar a cinética de polimerização com o cálculo das taxas de conversão extrapoladas, taxa de polimerização e tempo de semi-vida. Também estudaremos a sua contração de polimerização, através do método de Arquimedes.

III. HIPÓTESES DO ESTUDO

Hipótese Nula 0.1: A distribuição dos valores de cinética de polimerização não varia entre os diferentes grupos experimentais de resinas compostas experimentais.

Hipótese Alternativa 1.1: A distribuição dos valores de cinética de polimerização varia entre os diferentes grupos experimentais de resinas compostas experimentais.

Hipótese Nula 0.2: A distribuição dos valores de contração da polimerização não varia entre os diferentes grupos experimentais de resinas compostas experimentais.

Hipótese Alternativa 1.2: A distribuição dos valores de contração da polimerização varia entre os diferentes grupos experimentais de resinas compostas experimentais.

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

1. Materiais de Estudo

Para este estudo, e para a formulação das resinas compostas experimentais foram utilizados os materiais e reagentes químicos apresentados abaixo (Tabela 4).

Tabela 4. Tabela de materiais utilizados e respectivas composições químicas, fabricantes, lotes e validade

Nome	Composição Química	Lote
1,5 µm BaG (Dentsply Sirona, Charlotte, Carolina do Norte, EUA)	Vidro de bário aluminossilicatos	2103000683
0,4 µm BaG (Dentsply Sirona, Charlotte, Carolina do Norte, EUA)	Vidro de bário aluminossilicatos	2103000683
Nanopartículas de sílica (Dentsply Sirona, Charlotte, Carolina do Norte, EUA)	Nanopartículas de sílica	200100095
Colloidal Silver (EMS, Hatfield, Pennsylvania, EUA)	Prata líquida coloidal	230131
UDMA (Sigma-Aldrich, Schnelldorf, Germany)	Dimetacrilato de uretano	72869864
PPGDMA (Sigma-Aldrich, Schnelldorf, Germany)	Dimetacrilato de polipropileno glicol	25852497
CFQ (PCM Products GmbH, Krefeld, Germany)	Canforoquinona	2102000343

2. Preparação das amostras

Para a realização deste estudo, foram utilizadas amostras de quatro resinas compostas experimentais, com composição química idêntica, variando apenas a concentração da

prata coloidal líquida (0, 1, 2.5 ou 5 wt%). O presente trabalho laboratorial foi realizado no Laboratório de Biomateriais do Instituto Universitário Egas Moniz.

2.1. Formulação das resinas compostas experimentais

As resinas compostas foram formuladas no Laboratório de Biomateriais do Instituto Universitário Egas Moniz, com uma fase líquida e uma fase sólida particulada. A fase líquida resulta de uma co-mistura de dois monómeros de metacrilato, enquanto que a fase particulada híbrida é composta por vidros de bário de 1,5 e 0,4 μm , nanopartículas de sílica e partículas de prata coloidal (Tabela 1). O sistema de fotoiniciação consistiu apenas em canforoquinona isolada (a 1 wt%), sem a presença de aminas terciárias ou outros co-iniciadores.

Na primeira etapa, a fase líquida da mistura foi misturada em potes opacos a temperatura ambiente, adicionando-se primeiramente dimetacrilato de uretano (UDMA) a 65 wt%, seguido de dimetacrilato de polipropileno glicol (PPGDMA) a 34 wt%. Por fim, foi adicionada a canforoquinona a 1 wt%. As misturas foram feitas com uma placa térmica a 300 rpm durante 48 horas. Em seguida, o pó foi misturado com três tipos de cargas diferentes adicionadas sucessivamente, começando com vidros de bário de 1,5 μm (55, 57,5, 59 ou 60 wt%), seguidos de vidros de bário de 0,4 μm (30 wt%) e por fim as nanopartículas de sílica (10 wt%). A variável experimental é a inclusão de prata coloidal, em concentrações de 0, 0.5, 1 ou 2.5 wt%, sendo o 0 o grupo de controlo. Isto origina as quatro resinas compostas com os seguintes códigos: MA_Ag0 (grupo de controlo), MA_Ag0.5, MA_Ag1 e MA_Ag2.5.

A mistura do pó será realizada a 1000 rpm por 15 s, garantindo a compactação das partículas da fase inorgânica. O líquido foi adicionado ao pó na proporção de 2:1. Para misturar as duas fases distintas da resina composta (pó e líquido), o pote com a mistura foi levado ao misturador de força centrífuga (DAC 515-200 SE, Flackteck SpeedMixer, Louisville, CO, USA) a 1500 rpm durante 45 s formando uma mistura homogênea de resina composta experimental. Esta resina sofreu um teste preliminar de polimerização e foi armazenada num pote opaco, protegido da luz, a 4° C, até ao início do procedimento laboratorial.

3. Estudo da Cinética de Polimerização

O estudo de cinética de polimerização foi realizado de acordo com o protocolo previamente publicado por Delgado & Young (2021). A determinação dos parâmetros de cinética de polimerização foram realizados utilizando a técnica de reflexão atenuada (ATR), em espectroscopia de Infra-Vermelhos por Transformada de Fourier (ATR-FTIR).

A cinética de polimerização ($n=3$) foi estudada colocando anéis metálicos de 2 x 10 mm sobre o cristal de diamante do ATR e a resina composta foi dispensada para o anel, confinando as suas dimensões. Foram adquiridos espectros FTIR contínuos utilizando o Spectrum-65 (Perkin-Elmer, MA, EUA), durante 20 min, utilizando a região 700-4000 cm^{-1} , com uma resolução de 8 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos usando um software de cinética (TimeBase, Perkin-Elmer, MA, EUA) antes, durante e após 20s de fotopolimerização com um fotopolimerizador de luz LED, com uma intensidade de saída de 1200 mW/cm^2 (Coxo Medical Instrument Co., Ltd, China), medido a cada 3 utilizações com um radiômetro analógico Optilux (SDS Kerr, Orange, EUA). E por fim, os dados espectrais foram utilizados para avaliar a taxa de conversão (D_c), a taxa de polimerização ($R_{p \text{ max}}$) e tempo de semi-vida (Delgado & Young, 2021).

A taxa de conversão foi calculada em percentagem usando a banda C-O a 1320 cm^{-1} encontrado nos monómeros da resina composta, dos grupos metacrilato que reagidos, subtraindo a banda estável a 1336 cm^{-1} encontrado nos monómeros da resina composta. O cálculo determina a percentagem de ligações duplas de carbono que reagidas, como explicado na Equação 1:

$$D_c(\%) = [100(h_0 - h_t)]/h_0$$

Equação 1. Cálculo da taxa de conversão (D_c), adaptado de Delgado et al. (2021).

Onde h_0 e h_t representa a absorvência do pico de elongação do metacrilato a 1320 cm^{-1} acima da absorvência de fundo a 1336 cm^{-1} inicialmente e no tempo t após o início da polimerização.

Tabela 5. Protocolo de estudo de cinética de polimerização

Protocolo de estudo de cinética de polimerização
1. Colocação de anéis metálicos de 2 x 10 mm sobre o cristal de diamante do ATR-FTIR (Spectrum-65, Perkin-Elmer, MA, EUA). 2. Compactação das diferentes resinas compostas sobre os anéis metálicos. 3. Aquisição do espectro de FTIR antes, durante e após 20 min da fotopolimerização, utilizando o software TimeBase (Perkin-Elmer, MA, USA), à temperatura ambiente (figura 3). 4. Realização da polimerização por 20 s ou 40 s com a luz LED de 1200 mW/cm² (Coxo Medical Instrument Co., Ltd, China), monitorizada a cada três utilizações com um radiómetro. 5. Cálculo das taxas de conversão extrapoladas, taxa de polimerização e tempo de semi-vida.



Figura 3. ATR-FTIR e o cristal de diamante a onde esta colocada a amostra (Spectrum-65, Perkin-Elmer, MA, EUA).

4. Estudo da Contração de Polimerização

A contração da polimerização será medida seguindo o método relatado por (Garoushi et al., 2011). As densidades de cada amostra ($n=5$) foram medidas utilizando o princípio de Arquimedes, com um kit de Determinação de Densidade comercial da Mettler Toledo X (Mettler Instrument Co., Highstone, NJ, USA) (Tabela 6). O método baseado no princípio de Arquimedes é o único método de medição da contração de polimerização recomendado pela ISO 17304 (Geneva 2013) (Nitta et al, 2017). As amostras foram pesadas no ar e na água antes e após 40s de fotopolimerização com um fotopolimerizador de luz LED, com uma intensidade de saída de 1200 mW/cm² (Coxo Medical Instrument Co., Ltd, China), medido a cada 3 utilizações com um radiômetro analógico Optilux (SDS Kerr, Orange, EUA). Por fim, a densidade foi calculada em gramas por centímetro cúbico através do software da balança Mettler Toledo XS, de acordo com a equação :

$$D = \frac{A}{A - B} \times (D_0 - D_L) + D_L$$

Equação 2. Cálculo da densidade das amostras.

Onde D representa a densidade da amostra, A peso da amostra no ar, B é o peso da amostra na água, D_0 densidade da água à temperatura exata medida em °C de acordo com a tabela de densidades da água destilada, D_L densidade do ar (0.0012 g/cm³).

A percentagem de variação de volume ΔV após a polimerização foi calculada a partir das densidades de acordo com a equação:

$$\Delta V [\%] = \left[\left(\frac{m_2}{D_2} - \frac{m_1}{D_1} \right) / \left(\frac{m_1}{D_1} \right) \right] \times 100$$

Equação 3. Cálculo da percentagem de variação de volume das amostras após a polimerização.

Onde m_1 é a massa da amostra antes da polimerização, m_2 é a massa da amostra após a polimerização, D_1 é a densidade da amostra antes da polimerização, e D_2 é a densidade da amostra após a polimerização.

Tabela 6. Protocolo de estudo de contração de polimerização

Protocolo de estudo de contração de polimerização
1. Pesagem de 1 g de cada amostra ($n=5$) no ar e na água, antes e depois de 40 s de fotopolimerização com a luz LED com uma intensidade de saída de 1200 mW/cm². (Coxo Medical Instrument Co., Ltd, China) (Figura 4) 2. A densidade foi calculada diretamente em gramas por centímetro cúbico pelo software Mettler Toledo X, de acordo com a equação: $D = \frac{A}{A - B} \times (D_0 - D_L) + D_L$ Onde D densidade da amostra, A peso da amostra no ar, B peso da amostra na água, D_0 Densidade da água à temperatura exata medida em °C de acordo com a tabela de densidades da água destilada, D_L Densidade do ar (0.0012 g/cm³) 3. A variação do volume (ΔV) após a polimerização foi calculada a partir das densidades de acordo com a equação : $\Delta V [\%] = \left[\left(\frac{m_2}{D_2} - \frac{m_1}{D_1} \right) / \left(\frac{m_1}{D_1} \right) \right] \times 100$ Onde m_1 é a massa da amostra antes da polimerização, m_2 é a massa da amostra após a polimerização, D_1 é a densidade da amostra antes da polimerização, e D_2 é a densidade da amostra após a polimerização.

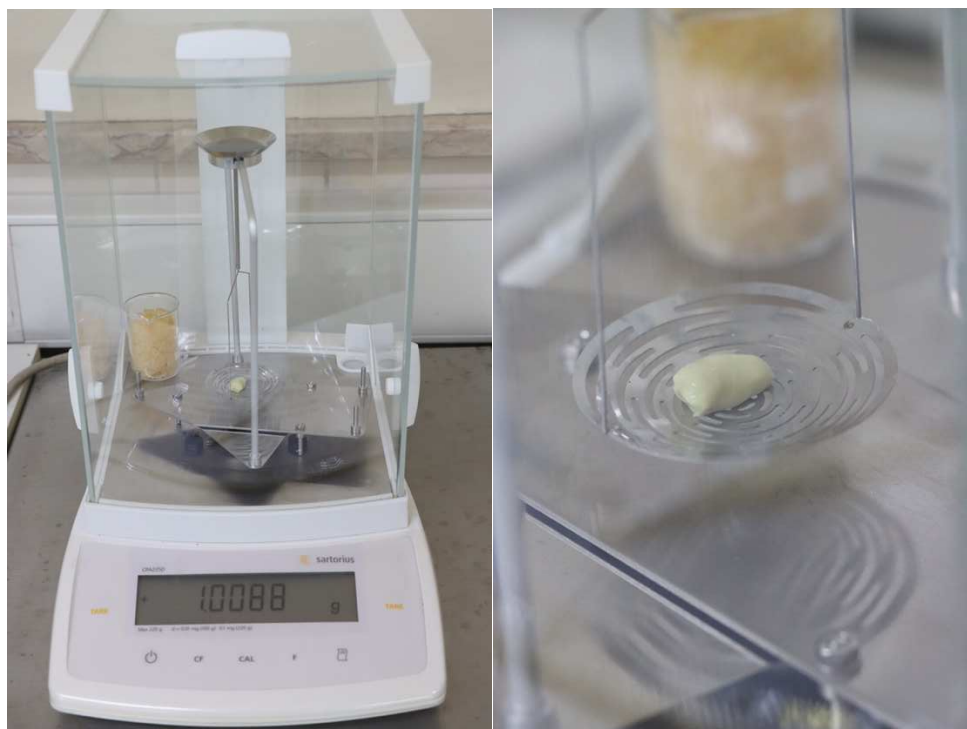


Figura 4. Pesagem de uma amostra com o kit de determinação de densidade comercial da Mettler Toledo X (Mettler Instrument Co., Highstone, NJ, USA).

5. ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para o tratamento dos dados deste trabalho, realizaram-se métodos de estatística descritiva e testes inferenciais, utilizando um nível de significância de 5%. Foi utilizado o software SPSS 26.0 para Mac (IBM Corporation, Armonk, NY, EUA).

V. RESULTADOS

1. Cinética de polimerização

1.1 Taxa de Conversão (D_c) e Taxa de Polimerização ($R_{p,max}$)

As médias de taxa de conversão (%), taxa de polimerização (%/s) e respetivos erros padrão podem ser observados na Figura 5. Relativamente à taxa de conversão foram encontradas diferenças estatisticamente significativas, reportado pela ANOVA one-way (ANOVA, $F=13,28$; $p=0,006$). Foram notadas diferenças estatisticamente significativas entre os grupos AG_1% e controlo (Scheffe, $p=0,008$) e Ag_1% e Ag_0.5% (Scheffe, $p=0,02$). Já nas médias da taxa de polimerização não se observaram diferenças estatisticamente significativas, comparando os diferentes grupos, como confirmado pelos resultados da ANOVA ($F=1,06$; $p=0,4$).

A formulação a 2.5% não pode ser analisada estatisticamente uma vez que não foi possível quantificar a taxa de conversão/polimerização das amostras, pela polimerização na superfície inferior ter sido insuficiente.

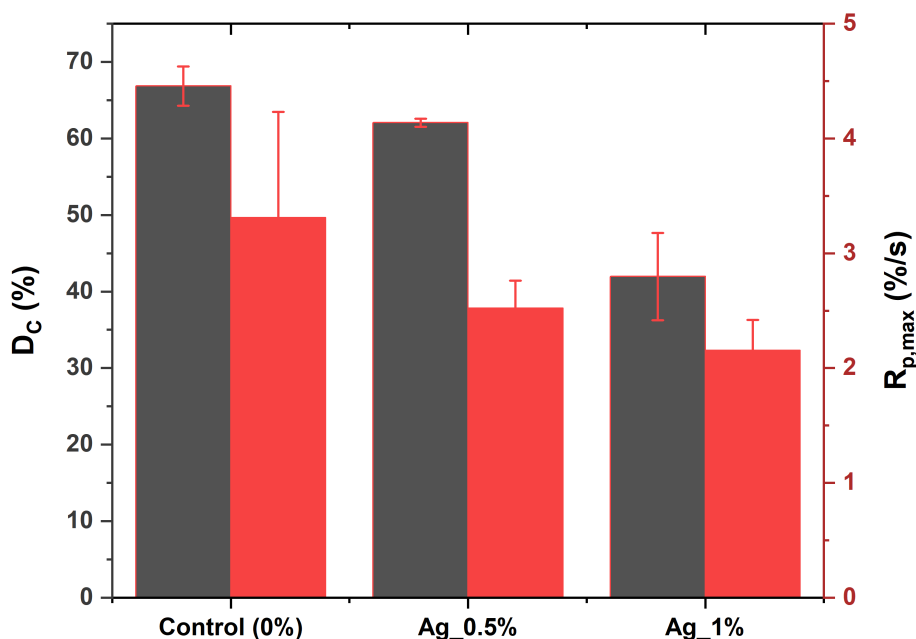


Figura 5. Taxa de conversão e taxa de polimerização, resultante dos resultados do ensaio de cinética de polimerização em diferentes concentrações de prata coloidal. As barras de erro constituem erro padrão da resina composta com concentração 2.5%.

1.2 Tempo de semi-vida ($t_{0,5}$)

No que toca ao tempo de semi-vida, não foram encontradas diferenças relativamente aos grupos testados (ANOVA, $F=0,15$; $p=0,85$). O gráfico de barras pode ser observado na Figura 6.

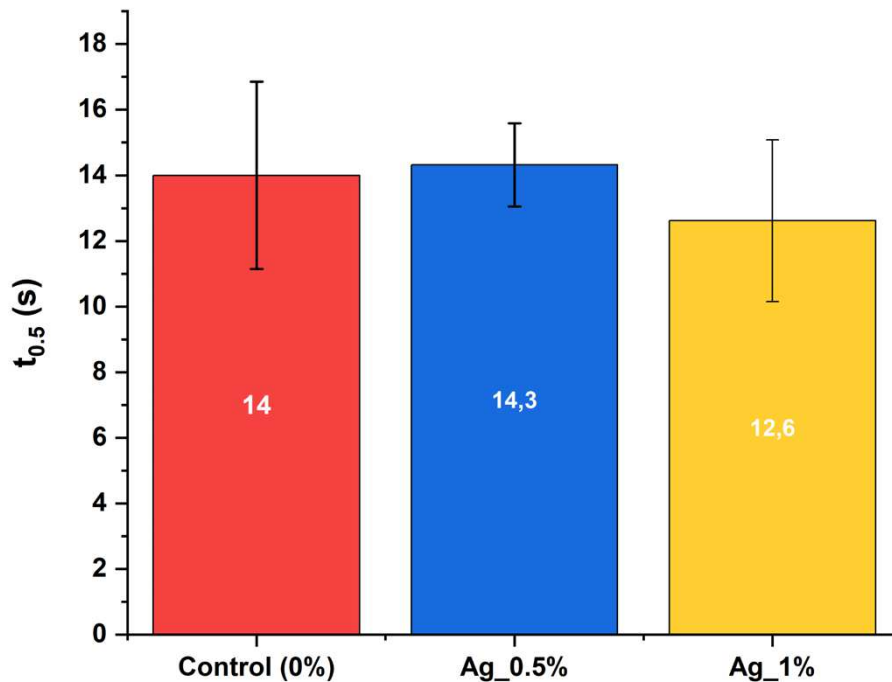


Figura 6. Tempo de semi-vida em diferentes concentrações de prata coloidal. A barra de erro constitua erro padrão da resina composta com concentração 2.5%.

2. Contração de polimerização

Os resultados do ensaio da contração de polimerização podem ser observados no Figura 7, onde são apresentadas as barras de comparação e a comparação pareada inferencial (Bonferroni, $p<0,05$). A ANOVA *one-way*, confirmou a influência altamente significativa da adição de prata coloidal, nas diferentes concentrações, na contração de polimerização (em vol%) (ANOVA, $F=18,1$; $p<0,0001$).

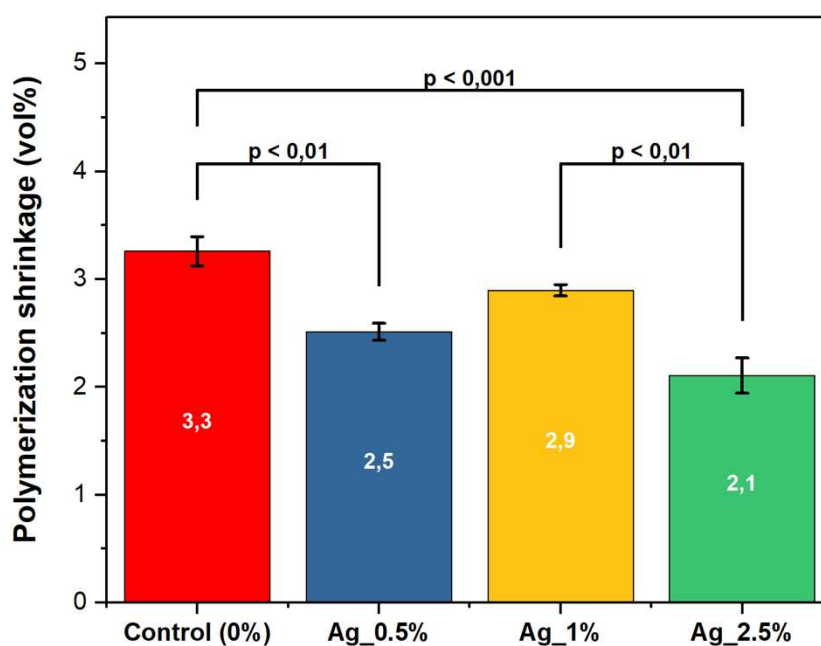


Figura 7. Contração de polimerização, em percentagem de volume, consoante a concentração de prata coloidal adicionada (Bonferroni *post-hoc*, $p < 0,05$).

Os resultados da Figura 7 mostram que a distribuição dos resultados das resinas compostas experimentais com prata coloidal têm medias inferiores à da resina composta de controlo, contudo apenas 0.5% e 2.5% se mostraram significativamente diferentes do grupo de controlo (Bonferroni, $p < 0,01$ para 0.5% versus controlo e $p < 0,001$ para 2,5% versus controlo). Foram encontradas alterações entre o grupo que contém 1% e o grupo de 2.5% de prata coloidal, no grupo de controlo, houve uma alteração com o grupo 0.5%, sendo que não foram detetadas alteração entre o grupo 0.5% e 1%. Por outro lado, há de facto uma diferença significativa entre o grupo de controlo e o grupo que contem 2.5% de prata coloidal (Bonferroni, $p < 0,001$).

VI. DISCUSSÃO

1. Importância do estudo e justificativa

O objetivo deste estudo foi analisar o desempenho de quatro resinas compostas fotopolimerizáveis experimentais, três delas formuladas com prata coloidal em concentrações ascendentes (0%, 0.5%, 1% e 2.5%) e uma resina de controle. Este estudo analisou a polimerização e o fenómeno de contração de polimerização como testes físico-químicos preliminares.

Atualmente, há um grande interesse no progresso científico de materiais restauradores com propriedades funcionais, que combinem propriedades restauradoras e bioativas numa resina composta, dando um material com potencialidade antimicrobiano ou remineralizante (Iftikhar et al., 2021). Através do uso destes novos materiais restauradores, será possível melhorar a eficiência e previsibilidade das restaurações realizadas na prática clínica (Moreau et al., 2011), que infelizmente ainda têm uma longevidade limitada. Assim, este estudo encorpa a sua pertinência no facto de ser necessário formular novas resinas antibacterianas que não mostrem um detrimento nas suas propriedades mecânicas.

Para a avaliação destas características mecânicas e físico-químicas foi realizado um ensaio de cinética de polimerização e taxa de polimerização, através da espectroscopia de Infra-Vermelhos por Transformada de Fourier (ATR-FTIR). Este ensaio fornece informações cruciais, sendo uma medida indireta de certas propriedades mecânicas como a resistência, o módulo de elasticidade, a dureza ou a solubilidade (Ferracane, 1985; Hofmann et al., 2002). Também uma polimerização incompleta acaba por ser a principal causa de citotoxicidade das resinas compostas dentárias (Salehi et al., 2015). O ideal seria ter um material com alta taxa de conversão e de polimerização para otimizar as propriedades físico químicas e mecânicas das resinas compostas e diminuir a citotoxicidade devido aos radicais livres (Bationo et al., 2021; Ferracane et al., 1986).

O segundo ensaio testado, da contração de polimerização, foi desenvolvido segundo a norma ISO 17304 (2013) para a padronização da técnica. A contração de polimerização é uma das desvantagens mais problemáticas das resinas compostas, causando tensões indesejadas nas paredes das cavidades, que podem potencialmente causar microfissuras e infiltração marginal da restauração (Bedran-Russo et al., 2017; Yap

et al., 2000). O ideal seria ter um material com pouca ou nenhuma contração de polimerização e uma tensão de polimerização muito baixa, para manter uma interface estável entre o dente e a resina composta (Chuang et al., 2011).

2. Cinética de polimerização

Relativamente aos resultados da cinética de polimerização obtidos para as resinas compostas experimentais, foi possível inferir que a variação da concentração de prata coloidal teve impacto na cinética de polimerização. Desta forma, a hipótese nula 0.1, foi rejeitada.

No que diz respeito a taxa de conversão, observou-se que o grupo de controlo teve a taxa mais elevada. Este dado é consistente com os estudos anteriores, que registaram um grau de conversão semelhante para as resinas compostas *bulkfill* sem prata coloidal no intervalo de 40-70% (Halvorson et al., 2003; Yu et al., 2017). No entanto, deve notar-se que, a uma concentração de 0,5% de prata coloidal, foi observada uma ligeira diminuição no grau de conversão em comparação com o grupo de controlo e esta diminuição é ainda maior e estatisticamente significativa para uma concentração de 1%. Podemos assumir que, acima de uma concentração de 0,5%, o grau de conversão começa a ser significativamente baixo.

A presença de solventes na prata coloidal como o tolueno, álcool e cânfora entre os monômeros pode ter um impacto significativo na polimerização. Isto pode ser explicado pelo estudo de Bail et al, (2011) que mostrou que quando os monômeros estão imersos em solventes, a distância espacial entre eles é aumentada. Isso ocorre porque o solvente atua como um meio dispersante, separando os monômeros e dificultando a sua aproximação para a reação de polimerização. A distância entre os monômeros é um fator crucial na velocidade e eficiência da reação de polimerização. Quanto maior a distância, menor será a probabilidade de os monômeros se encontrarem e reagirem entre si e então a taxa de conversão será diminuída.

Em termos de taxa de polimerização, o grupo de controlo apresentou resultados satisfatórios, demonstrando uma cinética de polimerização regular, entre 2 %/s e 3.3 %/s confirmado com o estudo de Yang et al. (2022). No entanto, à medida que a concentração de prata coloidal aumentou, a 0.5% e 1%, foi observada uma diminuição ligeira

progressiva da taxa de polimerização, no entanto não se observam diferenças estatisticamente significativa, isto quer dizer que a rapidez da formação do polímero é igual em todas as formulações. A natureza química dos monómeros e dos sistemas de iniciação são de interesse e podem influenciar, direta ou indiretamente, a formação da rede e as propriedades finais do material resultante (Ashfaq et al., 2020). No presente estudo, quer para o grupo de controlo quer para os grupos que contêm prata, a composição permaneceu a mesma. Parecendo lógico que a taxa de polimerização não devia variar muito.

O grupo com concentração de 2.5% de prata coloidal não foi possível analisar, a polimerização na superfície inferior não foi suficiente e, por conseguinte, não foi possível quantificar a taxa de conversão e de polimerização. É possível que, a partir de uma certa concentração de prata coloidal e então de solução com solvente, a polimerização seja inibida por esta solução. Isto pode diluir a concentração dos monómeros, reduzindo ainda mais a probabilidade de reações de polimerização, o que está de acordo com um estudo de Giannini et al. (2008) onde concluímos que se a concentração dos monómeros estiver muito baixa, a taxa de polimerização será afetada negativamente.

De acordo com este estudo, a semi-vida não é afetada de forma alguma pela concentração de prata coloidal. A semi-vida é o tempo necessário para que a resina composta polimerize em 50%. Neste estudo, os 3 grupos com prata coloidal tinham uma semi-vida semelhante a da resina de controlo. A natureza química dos monómeros e dos sistemas de iniciação são de interesse e podem influenciar, direta ou indiretamente, a formação da rede e as propriedades finais do material resultante (Ashfaq et al., 2020). Aqui, quer para o grupo de controlo quer para os grupos que contêm prata, a composição permanece a mesma. Parece lógico que a meia-vida não deve variar muito.

3. Contração de polimerização

Relativamente aos resultados da variação de volume obtidos para as resinas compostas experimentais, foi possível inferir que a variação da concentração de prata coloidal teve impacto na contração de polimerização final. Desta forma, a hipótese nula 0.2, foi rejeitada.

O grupo de controlo foi o grupo que apresentou uma maior contração de polimerização. Para todas as concentrações, os resultados da contração de polimerização

são apresentados com uma variação de volume inferior ao grupo de controlo, mas apenas as concentrações de 0.5 e 2.5% foram estatisticamente inferiores a este. Estes resultados revelaram a influência da prata coloidal nos resultados de contração da polimerização.

A contração volumétrica das resinas compostas convencionais contemporâneas em uso é da ordem dos 0,9 a 3,7% (Burgess et al., 2010). Existe uma relação direta entre a taxa de conversão e a contração de polimerização (Calheiros et al. 2008; Venhoven et al., 1993). Por conseguinte, para um determinado compósito, uma redução da taxa de conversão final conduzirá a uma redução da retração e da tensão de contração. No entanto, um baixo grau de conversão pode comprometer certas propriedades mecânicas do material (Ferracane e Greener, 1986). Neste estudo, a contração está boa, mas apenas é boa porque a conversão é muito baixa

Nos materiais resinosos, o número de grupos de metacrilato convertidos por unidade de volume é o principal fator que determina a contração da polimerização (Calheiros et al. 2008). O presente estudo mostra que a taxa de conversão das misturas contendo metacrilato e, por conseguinte, a contração da polimerização, é ainda mais influenciada pela quantidade de prata coloidal.

Isto é confirmado pelo estudo de Venhoven et al. (1993), no qual ele afirma que a taxa de conversão é influenciada pela capacidade dos metacrilatos de se difundirem através da matriz polimérica para as extremidades radicais reativas de uma cadeia de polimerização. Os metacrilatos só podem participar na reação se uma extremidade radical de uma cadeia polimérica em desenvolvimento passar nas proximidades. A taxa de conversão dos dimetacrilatos é limitada porque os grupos metacrilatos pendentes não são capazes de se difundir através da matriz polimérica, uma vez que já estão ligados à matriz polimérica. À medida que a quantidade de prata coloidal aumenta, os monómeros são diluídos, pelo que se verifica um aumento da distância espacial e uma diminuição da interação entre os monómeros.

Os resultados desta investigação podem ter implicações significativas no domínio dos materiais dentários e ajudar a desenvolver novas resinas compostas com propriedades clínicas, mecânicas e físico-químicas melhoradas.

4. Limitações

No que diz respeito às limitações, a prata adquirida contém 60 +/- 1 % de Ag, sendo que o restante são solventes, como o tolueno, álcool e cânfora. Apesar de a sua influência dever ter um papel na matriz orgânica ou na polimerização, as suas quantidades devem ser reduzidas para obter uma boa reação de polimerização e promover a resina melhores propriedades mecânicas do material.

No estudo de Sergeev et al (2001), as propriedades óticas e agregativas da dispersão de prata indicam que a espessura da camada que estabiliza as nanopartículas depende da natureza do solvente (meio de dispersão). Se os solventes têm um papel a desempenhar na polimerização e na sua interação com a matriz, pode fazer sentido estudar e formular uma prata coloidal com solventes que não interfiram com a matriz orgânica.

Apesar de a descoloração e a mudança de cor para um tom de cinzento serem problemas comuns em todos os materiais que contêm prata, em particular nas resinas compostas com nanopartículas de prata, quando a concentração de Ag aumenta, a cor das amostras torna-se mais cinzenta e escura (Chladek et al., 2011). Assim, fez sentido usar a prata coloidal porque interfere menos com esta propriedade, mas como contém solventes, é necessário usar uma maior quantidade de prata coloidal para a mesma concentração de prata em comparação com um produto que contenha prata pura. Seria melhor ter incluído apenas prata pura para não interferir com a matriz orgânica.

5. Recomendações futuras

Quando se trata de aplicação prática, o profissional não deve basear-se numa única propriedade. Um compósito ideal é um conjunto de características. Deve também estar atento aos protocolos fornecidos pelo fabricante, de modo a evitar o maior número possível de efeitos indesejáveis, que podem afetar a longevidade e a toxicidade do material.

Para investigações futuras, a pesquisa sobre estas moléculas de prata é ainda muito recente, mas relevante, e temos de continuar nesta direção (Gonzalo et al., 2020). Por exemplo, poderiam ser efetuados ensaios de resistência, sorção e solubilidade e dureza fazendo variações sistemáticas na formulação de resinas compostas experimentais. Será necessária mais investigação para estudar estas características ao longo prazo, mesmo

sobre a cinética e contração de polimerização. Os estudos sobre a incorporação de moléculas de prata devem avançar nesta direção, a fim de avaliar as diferentes características associadas às diferentes formas de molécula de prata.

No que respeita à citotoxicidade, é comparável à de outros materiais e qual é o efeito a longo prazo, pode ser interessante comparar este material com outros materiais bioativos, a fim de confrontar as suas atividades bioativas e as suas propriedades físico-químicas e mecânicas.

VII. CONCLUSÃO

Em conclusão, este estudo salienta o impacto das concentrações de prata coloidal na taxa de conversão e de polimerização das resinas compostas. A partir deste estudo, é possível concluir-se que a prata coloidal presente na formulação de resinas compostas experimentais em concentrações elevadas impacta a contração de polimerização. O estudo provou uma redução da contração, devido a uma fraca polimerização, comprovada pelas taxas de cinética.

De acordo com o presente estudo, a concentração de prata coloidal de 0,5% deve estar dentro do intervalo de modificação ideal para otimizar as propriedades mecânicas e físico-químicas da resina composta com uma taxa de conversão aceitável, e uma contração de polimerização correta, abaixo da resina de controlo.

Os resultados sublinham a necessidade de uma avaliação cuidadosa dos potenciais efeitos da prata coloidal nas propriedades de polimerização das resinas compostas. Estes resultados podem servir de base para o desenvolvimento de novas formulações de resinas compostas contendo prata, procurando um equilíbrio entre as propriedades antimicrobianas e o comportamento de polimerização ou outras propriedades físico-químicas.

VIII. PERSPETIVAS FUTURAS

Tendo em conta o trabalho desenvolvido, em investigações futuras será relevante:

- Avaliar a polimerização das resinas compostas com incorporação de prata coloidal líquida, com um solvente alternativo não prejudicial à resina matricial, e complementar com ensaios citotóxicos, ensaios microbiológicos e estudo de propriedades mecânicas como ensaios de resistência segundo ISO 4049:2019, sorção e solubilidade, bem como dureza.
- Efetuar um estudo comparativo e elucidar os melhores métodos e concentrações para incorporar a prata e as possíveis influências negativas da sua adição a materiais dentários, particularmente no que diz respeito a alterações de cor e propriedades mecânicas e físico-químicas.

IX. BIBLIOGRAFIA

- Abouelleil, H., Attik, N., Jeannin, C., Colon, P., & Grosgeat, B. (2015). Potential Toxicity of Bisphenol A and Other Related Substances in Dental Restorative Resins. *Journal of oral science and health*, 2(1). <https://doi.org/10.17653/2374-9075.ss0006>
- Aminoroaya, A., Khorasani, S. N., Khorasani, S. N., Panahi, P., Das, O., Madry, H., Cucchiari, M., & Ramakrishna, S. (2021). A review of dental composites : Challenges, chemistry aspects, filler influences, and future insights. *Composites Part B-engineering*, 216, 108852. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108852>
- Alonso, R. C. B., Souza-Junior, E. J., Dressano, D., Araujo, G., Rodriguez, J. A., Di Hipólito, V., Anauate-Netto, C., Puppim-Rontani, R. M., & Sinhoreti, M. A. C. (2013). Effect of photoinitiator concentration on marginal and internal adaptation of experimental composite blends photocured by modulated methods. *European Journal of Dentistry*. <https://doi.org/10.4103/1305-7456.119056>
- Alquria, T., Gady, M. A., Khabeer, A., & Ali, S. (2019). Types of polymerisation units and their intensity output in private dental clinics of twin cities in eastern province, KSA ; a pilot study. *Journal of Taibah University Medical Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jtumed.2018.11.008>
- Alshali, R. Z., Silikas, N., & Satterthwaite, J. D. (2013). Degree of conversion of bulk-fill compared to conventional resin-composites at two time intervals. *Dental Materials*, 29(9), e213-e217. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.05.011>
- Aravamudhan, K., Rakowski, D., & Fan, P. L. (2006). Variation of depth of cure and intensity with distance using LED curing lights. *Dental Materials*, 22(11), 988-994. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.11.031>
- Arbildo-Vega, H., Łapińska, B., Panda, S., Lamas-Lara, C., Khan, A. L., & Łukomska-Szymańska, M. (2020). Clinical Effectiveness of Bulk-Fill and Conventional Resin Composite Restorations : Systematic Review and Meta-Analysis. *Polymers*, 12(8), 1786. <https://doi.org/10.3390/polym12081786>
- Ashfaq, A., Clochard, M., Coqueret, X., Dispenza, C., Driscoll, M., Ulanski, P., & Al-Sheikhly, M. (2020). Polymerization Reactions and Modifications of Polymers by Ionizing Radiation. *Polymers*, 12(12), 2877. <https://doi.org/10.3390/polym12122877>
- Badet, C., & Richard, B. (2004). Étude clinique de la carie. *EMC - Dentisterie*, 1(1), 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.emcdent.2003.11.003>

- Bail, M., Malacarne-Zanon, J., Silva, S. M. A., Anauate-Netto, A., Nascimento, F. D., R, A., Lewgoy, H. R., Pashley, D. H., & Carrilho, M. (2011). Effect of air-drying on the solvent evaporation, degree of conversion and water sorption/solubility of dental adhesive models. *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, 23(3), 629-638. <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4541-y>
- Bationo, R., Rouamba, A., Diarra, A., Beugré-Kouassi, M. L. A., Beugre, J., & Jordana, F. (2020). Cytotoxicity evaluation of dental and orthodontic light-cured composite resins. *Clinical and experimental dental research*, 7(1), 40-48. <https://doi.org/10.1002/cre2.337>
- Bayne, S. B., Ferracane, J. L., Marshall, G. M., Marshall, S., & Van Noort, R. (2019). The Evolution of Dental Materials over the Past Century : Silver and Gold to Tooth Color and Beyond. *Journal of Dental Research*, 98(3), 257-265. <https://doi.org/10.1177/0022034518822808>
- Bayne, S.C., Thompson, J.Y., Taylor, D.F. (2002). Dental materials. In Roberson T.M., Heymann H.O., Ritter A.V (Ed.), *Sturdevant's Art and Science of Operative Dentistry* (4th ed., pp. 134-234). Elsevier.
- Bedran-Russo, A. K., Leme-Kraus, A. A., Vidal, C. V., & Teixeira, E. C. (2017). An Overview of Dental Adhesive Systems and the Dynamic Tooth–Adhesive Interface. *Dental Clinics of North America*, 61(4), 713-731. <https://doi.org/10.1016/j.cden.2017.06.001>
- Bergenholtz, G. (2000). Evidence for Bacterial Causation of Adverse Pulpal Responses in Resin-Based Dental Restorations. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 11(4), 467-480. <https://doi.org/10.1177/10454411000110040501>
- Bergmann, P., Noack, M., & Roulet, J. (1991). Marginal adaptation with glass-ceramic inlays adhesively luted with glycerine gel. *PubMed*, 22(9), 739-744. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/1946951>
- Beyth, N., Farah, S., Domb, A. J., & Weiss, E. I. (2014). Antibacterial dental resin composites. *Reactive & Functional Polymers*, 75, 81-88. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2013.11.011>
- Bicalho, A., Pereira, R. D., Zanatta, R., Franco, S. D., Tantbirojn, D., Versluis, A., & Soares, C. G. (2014). Incremental Filling Technique and Composite Material—Part I : Cuspal Deformation, Bond Strength, and Physical Properties. *Operative Dentistry*, 39(2), e71-e82. <https://doi.org/10.2341/12-441-l>
- Bicalho, A., Valdivia, A. D. C. M., De Castro Ferreira Barreto, B., Tantbirojn, D., Versluis, A., & Soares, C. G. (2014). Incremental Filling Technique and Composite Material—

- Part II : Shrinkage and Shrinkage Stresses. *Operative Dentistry*, 39(2), e83-e92.
<https://doi.org/10.2341/12-442-1>
- Blatz, M. B., Vonderheide, M., & Conejo, J. (2018). The Effect of Resin Bonding on Long-Term Success of High-Strength Ceramics. *Journal of Dental Research*, 97(2), 132-139.
<https://doi.org/10.1177/0022034517729134>
- Botsali, M. S., Kusgoz, A., Altintaş, S., Ülker, H. E., Tanriver, M., Kilic, S., Başak, F., & Ulker, M. (2014). Residual HEMA and TEGDMA Release and Cytotoxicity Evaluation of Resin-Modified Glass Ionomer Cement and Compomers Cured with Different Light Sources. *The Scientific World Journal*, 2014, 1-7. <https://doi.org/10.1155/2014/218295>
- Braga, R. R. (2019). Calcium phosphates as ion-releasing fillers in restorative resin-based materials. *Dental Materials*, 35(1), 3-14. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.08.288>
- Braun, D. (2009). Origins and Development of Initiation of Free Radical Polymerization Processes. *International Journal of Polymer Science*, 2009, 1-10.
<https://doi.org/10.1155/2009/893234>
- Burgess J, Cakir D. (2010). Comparative properties of low-shrinkage composite resins. *Compendium of Continuing Education in Dentistry*, 2, 10-5.
- Cadenaro, M., Maravic, T., Comba, A., Mazzoni, A., Fanfoni, L., Hilton, T., Ferracane, J. L., & Breschi, L. (2019). The role of polymerization in adhesive dentistry. *Dental Materials*, 35(1), e1-e22. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.11.012>
- Calheiros, F. C., Daronch, M., Rueggeberg, F. A., & Braga, R. R. (2008). Influence of irradiant energy on degree of conversion, polymerization rate and shrinkage stress in an experimental resin composite system. *Dental Materials*, 24(9), 1164-1168.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.01.006>
- Campos, L. C., Boaro, L. C. C., Santos, T. M. R., Santos, V. B., Grecco-Romano, R., Santos, M., & Parra, D. F. (2017). Polymerization shrinkage evaluation in experimental dental composite filled with montmorillonite nanoparticles. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6419-9>
- Canadian Agency for Drugs and Technologies in Health. (2018). *Composite resin versus amalgam for dental restorations: a health technology assessment*.
www.cadth.ca/sites/default/files/pdf/ht0021_dental_amalgam_report_final.pdf
- Cebe, M. A., Cebes, F., Cengiz, M. A., Cetin, A. E., Arpağ, O. F., & Ozturk, B. (2015). Elution of monomer from different bulk fill dental composite resins. *Dental Materials*, 31(7), e141-e149. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.04.008>

- Cheng, L., Weir, M. D., Xu, H. H., Antonucci, J. M., Kraigsley, A. M., Lin, N., Lin-Gibson, S., & Zhou, X. (2012). Antibacterial amorphous calcium phosphate nanocomposites with a quaternary ammonium dimethacrylate and silver nanoparticles. *Dental Materials*, 28(5), 561-572. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.01.005>
- Cheng, L., Zhang, K., Weir, M. D., Melo, M. A. S., Zhou, X., & Xu, H. H. (2015). Nanotechnology strategies for antibacterial and remineralizing composites and adhesives to tackle dental caries. *Nanomedicine*, 10(4), 627-641. <https://doi.org/10.2217/nnm.14.191>
- Chladek, G., Mertas, A., Barszczewska-Rybarek, I., Nalewajek, T., Żmudzki, J., Król, W., & Łukaszczyk, J. (2011). Antifungal Activity of Denture Soft Lining Material Modified by Silver Nanoparticles—A Pilot Study. *International Journal of Molecular Sciences*, 12(7), 4735-4744. <https://doi.org/10.3390/ijms12074735>
- Chuang, S. C., Chang, C. H., & Chen, T. Y. (2011). Spatially resolved assessments of composite shrinkage in MOD restorations using a digital-image-correlation technique. *Dental Materials*, 27(2), 134-143. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.09.008>
- Chun, K. J., & Lee, J. (2014). Comparative study of mechanical properties of dental restorative materials and dental hard tissues in compressive loads. *Journal of Dental Biomechanics*, 5(0). <https://doi.org/10.1177/1758736014555246>
- Cohn-Inostroza, N., Ehrenfeld, S.P., Pavicic, R.F., De la Rosa, V.C. (2015). Efeito citotóxico de BisGMA em cultivos celulares de fibroblastos humanos mediante ensaios de MTT. *Claves Odontol*, 22(74), 9-15.
- Cruz, J. V. E., Brito, J. C., Polido, M., & Gonçalves, L. L. (2018). A new experimental adhesive system containing G-IEMA – physicochemical properties. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33(4), 418-432. <https://doi.org/10.1080/01694243.2018.1539154>
- Cruz, J. V. E., Delgado, A. H. S., Félix, S., Brito, J. C., Gonçalves, L. L., & Polido, M. (2022). Improving Properties of an Experimental Universal Adhesive by Adding a Multifunctional Dendrimer (G-IEMA) : Bond Strength and Nanoleakage Evaluation. *Polymers*, 14(7), 1462. <https://doi.org/10.3390/polym14071462>
- Cruz, J. V. E., Polido, M., Brito, J. C., & Gonçalves, L. L. (2020). Dentin Bonding and SEM Analysis of a New Experimental Universal Adhesive System Containing a Dendrimer. *Polymers*, 12(2), 461. <https://doi.org/10.3390/polym12020461>
- Dallas, P., Sharma, V. K., & Zboril, R. (2011). Silver polymeric nanocomposites as advanced antimicrobial agents : Classification, synthetic paths, applications, and perspectives.

- Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1-2), 119-135.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.05.008>
- Darmani, H., Al-Hiyasat, A.S., Milhem, M.M. (2007). Citotoxicidade de compósitos dentários e seus componentes lixiviados. *Quintessence International*, 38 (9), 789- 795.
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/17873986/>
- Davy, K. W. M., Kalachandra, S., Pandain, & Braden, M. (1998). Relationship between composite matrix molecular structure and properties. *Biomaterials*, 19(22), 2007-2014.
[https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(98\)00047-7](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(98)00047-7)
- Dederichs, M., Fahmy, M. D., An, H., Guentsch, A., Viebranz, S., & Kuepper, H. (2021). Comparison of Wear Resistance of Prefabricated Composite Veneers Versus Ceramic and Enamel. *Journal of Prosthodontics*. <https://doi.org/10.1111/jopr.13303>
- Delgado, A. H. S., & Young, A. B. (2021). Methacrylate peak determination and selection recommendations using ATR-FTIR to investigate polymerisation of dental methacrylate mixtures. *PLOS ONE*, 16(6), e0252999. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0252999>
- Delgado, A. H. S., & Young, A. B. (2021). Modelling ATR-FTIR Spectra of Dental Bonding Systems to Investigate Composition and Polymerisation Kinetics. *Materials*, 14(4), 760.
<https://doi.org/10.3390/ma14040760>
- Demarco, F. F., Cenci, M. S., Montagner, A. F., De Lima, V. P., Correa, M. B., Moraes, R. R., & Opdam, N. J. (2023). Longevity of composite restorations is definitely not only about materials. *Dental Materials*, 39(1), 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2022.11.009>
- De Melo Monteiro, G. Q., Montes, M. J., Rolim, T. C., Mota, C. C. B. O., Kyotoku, B. B. C., Gomes, A. S. L., & De Freitas, A. Z. (2011). Alternative methods for determining shrinkage in restorative resin composites. *Dental Materials*, 27(8), e176-e185.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.04.014>
- Discacciati, J.A.C., Oréfice, R.L. (2007). Structural analysis on photopolymerized dental resins containing nanocomponents. *Journal of Materials Science*, 42, 3883–93.
- Dos Santos, R. L. D., Pithon, M. M., Martins, F. O., Romanos, M. T. V., & De Oliveira Ruellas, A. C. (2012). Evaluation of cytotoxicity and degree of conversion of glass ionomer cements reinforced with resin. *European Journal of Orthodontics*, 34(3), 362-366. <https://doi.org/10.1093/ejo/cjr009>
- Dunne, S., & Millar, B. (2008). Effect of Distance from Curing Light Tip to Restoration Surface on Depth of Cure of Composite Resin. *Primary Dental Care*.
<https://doi.org/10.1308/135576108785891150>

- Estay, J., Martín, J. F., Viera, V., J. V., Bersezio, C., Vildósola, P., Mjör, I. A., De Fátima Andrade, M., Moraes, R. R., Moncada, G., Gordan, V. V., & Fernández, E. (2018). 12 Years of Repair of Amalgam and Composite Resins : A Clinical Study. *Operative Dentistry*, 43(1), 12-21. <https://doi.org/10.2341/16-313-c>
- Farooq, I., & Bugshan, A. (2020). The role of salivary contents and modern technologies in the remineralization of dental enamel : a narrative review. *F1000Research*, 9, 171. <https://doi.org/10.12688/f1000research.22499.3>
- Ferracane, J. L. (1985). Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dental Materials*, 1(1), 11-14. [https://doi.org/10.1016/s0109-5641\(85\)80058-0](https://doi.org/10.1016/s0109-5641(85)80058-0)
- Ferracane, J. L., & Greener, E. H. (1984). Fourier Transform Infrared Analysis of Degree of Polymerization in Unfilled Resins—Methods Comparison. *Journal of Dental Research*, 63(8), 1093-1095. <https://doi.org/10.1177/00220345840630081901>
- Ferracane, J. L., & Greener, E. H. (1986). The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *Journal of Biomedical Materials Research*, 20(1), 121-131. <https://doi.org/10.1002/jbm.820200111>
- Ferracane, J. L. (2011). Resin composite—State of the art. *Dental Materials*, 27(1), 29-38. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.020>
- Ferracane, J. L., Hilton, T. J., Stansbury, J. W., Watts, D. P., Silikas, N., Ilie, N., Heintze, S. D., Cadenaro, M., & Hickel, R. (2017). Academy of Dental Materials guidance—Resin composites : Part II—Technique sensitivity (handling, polymerization, dimensional changes). *Dental Materials*, 33(11), 1171-1191. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.08.188>
- Fujita, K., Ikemi, T., & Nishiyama, N. (2011). Effects of particle size of silica filler on polymerization conversion in a light-curing resin composite. *Dental Materials*, 27(11), 1079-1085. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.07.010>
- Gallo, M., Abouelleil, H., Chenal, J., Adrien, J., Lachambre, J., Colon, P., & Maire, E. (2019). Polymerization shrinkage of resin-based composites for dental restorations : A digital volume correlation study. *Dental Materials*, 35(11), 1654-1664. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.08.116>
- Garoushi, S., Lassila, L. V., & Vallittu, P. K. (2011). Influence of nanometer scale particulate fillers on some properties of microfilled composite resin. *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, 22(7), 1645-1651. <https://doi.org/10.1007/s10856-011-4352-1>

- Gauthier, M. A., Stangel, I., Ellis, T. J., & Zhu, X. (2005). A new method for quantifying the intensity of the C=C band of dimethacrylate dental monomers in their FTIR and Raman spectra. *Biomaterials*, 26(33), 6440-6448.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.04.039>
- Geurtsen, W. (1998). Substances released from dental resin composites and glass ionomer cements. *European Journal of Oral Sciences*, 106(2p2), 687-695.
<https://doi.org/10.1046/j.0909-8836.1998.eos10602ii04.x>
- Giannini, M., Arrais, C. A. G., Vermelho, P. M., Reis, R. S., Santos, L. A. C. D., & Leite, E. R. (2008). Effects of the Solvent Evaporation Technique on the Degree of Conversion of One-Bottle Adhesive Systems. *Operative Dentistry*, 33(2), 149-154.
<https://doi.org/10.2341/07-54>
- Goldberg, M. (2007). In vitro and in vivo studies on the toxicity of dental resin components : a review. *Clinical Oral Investigations*, 12(1), 1-8. <https://doi.org/10.1007/s00784-007-0162-8>
- Gonzalo-Juan, I., Xie, F., Becker, M., Tulyaganov, D. U., Ionescu, E., Lauterbach, S., De Angelis Rigotti, F., Fischer, A., & Riedel, R. (2020). Synthesis of Silver Modified Bioactive Glassy Materials with Antibacterial Properties via Facile and Low-Temperature Route. *Materials*, 13(22), 5115. <https://doi.org/10.3390/ma13225115>
- Guo, X., Yu, Y., Gao, S., Zhang, Z., Zhao, H. (2022). Biodegradation of Dental Resin-Based Composite—A Potential Factor Affecting the Bonding Effect: A Narrative Review. *Biomedicines*, 10(9), 2313. <https://doi.org/10.3390/biomedicines10092313>
- Halvorson, R. H., Erickson, R. P., & Davidson, C. L. (2003). The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. *Dental Materials*, 19(4), 327-333.
[https://doi.org/10.1016/s0109-5641\(02\)00062-3](https://doi.org/10.1016/s0109-5641(02)00062-3)
- He, J., Garoushi, S., Vallittu, P. K., & Lassila, L. V. (2018). Effect of low-shrinkage monomers on the physicochemical properties of experimental composite resin. *Acta biomaterialia odontologica Scandinavica*, 4(1), 30-37.
<https://doi.org/10.1080/23337931.2018.1444488>
- Heintze, S. D. (2013). Clinical relevance of tests on bond strength, microleakage and marginal adaptation. *Dental Materials*, 29(1), 59-84.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.07.158>
- Heintze, S. D., & Rousson, V. (2012). Clinical effectiveness of direct class II restorations - a meta-analysis. *Journal of Adhesive Dentistry*, 14(5), 407-431.
<https://doi.org/10.3290/j.jad.a28390>

- Hilton, T. J. (2002). Can modern restorative procedures and materials reliably seal cavities ? In vitro investigations. Part 1. *PubMed*, 15(3), 198-210.
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12469759>
- Hilton, T. J. (2002). Can modern restorative procedures and materials reliably seal cavities ? In vitro investigations. Part 2. *PubMed*, 15(4), 279-289.
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/12572649>
- Hofmann, N., Renner, J. F., Hugo, B., & Klaiber, B. (2002). Elution of leachable components from resin composites after plasma arc vs. standard or soft-start halogen light irradiation. *Journal of Dentistry*, 30(5-6), 223-232. [https://doi.org/10.1016/s0300-5712\(02\)00022-2](https://doi.org/10.1016/s0300-5712(02)00022-2)
- Hua, H., & Dubé, M. A. (2002). In-line monitoring of emulsion homo- and copolymerizations using ATR-FTIR spectrometry. *Polymer Reaction Engineering*, 10(1 & 2), 21-39.
<https://doi.org/10.1081/pre-120002903>
- Iftikhar, S., Jahanzeb, N., Saleem, M., Rehman, S. U., Matinlinna, J. P., & Khan, A. L. (2021). The trends of dental biomaterials research and future directions : A mapping review. *The Saudi Dental Journal*, 33(5), 229-238.
<https://doi.org/10.1016/j.sdentj.2021.01.002>
- Ilie, N., Hilton, T. J., Heintze, S. D., Hickel, R., Watts, D. P., Silikas, N., Stansbury, J. W., Cadenaro, M., & Ferracane, J. L. (2017). Academy of Dental Materials guidance—Resin composites : Part I—*Mechanical properties*. *Dental Materials*, 33(8), 880-894.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.04.013>
- Ilie, N., Obermaier, J., & Durner, J. (2014). Effect of modulated irradiation time on the degree of conversion and the amount of elutable substances from nano-hybrid resin-based composites. *Clinical Oral Investigations*, 18(1), 97-106.
<https://doi.org/10.1007/s00784-013-0934-2>
- International Organization for Standardization. (2013). *Polymerization Shrinkage: Method for Determination of Polymerization Shrinkage of Polymer-Based Restorative Materials*. (ISO/DIS Standard No. 17304). Retrieved from
<https://www.iso.org/fr/standard/59772.html>
- Jäger, F., Mohn, D., Attin, T., & Tauböck, T. T. (2021). Polymerization and shrinkage stress formation of experimental resin composites doped with nano- vs. micron-sized bioactive glasses. *Dental Materials Journal*, 40(1), 110-115.
<https://doi.org/10.4012/dmj.2019-382>

- Keh, E., Hayakawa, I., Takahashi, H., Watanabe, A., Iwasaki, Y., Akiyoshi, K., & Nakabayashi, N. (2002). Improving a Self-curing Dental Resin by Eliminating Oxygen, Hydroquinone and Water from its Curing Process. *Dental Materials Journal*.
<https://doi.org/10.4012/dmj.21.373>
- Kim, E., Park, H., Lee, S., & Kim, S. Y. (2015). Effect of the Acidic Dental Resin Monomer 10-methacryloyloxydecyl Dihydrogen Phosphate on Odontoblastic Differentiation of Human Dental Pulp Cells. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, 117(5), 340-349. <https://doi.org/10.1111/bcpt.12404>
- Konieczna, A., Rutkowska, A., & Rachoń, D. (2015). Health risk of exposure to Bisphenol A (BPA). *PubMed*, 66(1), 5-11. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25813067>
- Kopperud, S. E., Tveit, A. B., Gaarden, T., Sandvik, L., & Espelid, I. (2012). Longevity of posterior dental restorations and reasons for failure. *European Journal of Oral Sciences*, 120(6), 539-548. <https://doi.org/10.1111/eos.12004>
- Kwaśny, M., Bombalska, A., & Obroniecka, K. (2022). A Reliable Method of Measuring the Conversion Degrees of Methacrylate Dental Resins. *Sensors*, 22(6), 2170. <https://doi.org/10.3390/s22062170>
- Kwaśny, M., Polkowski, J., & Bombalska, A. (2022). A Study on the Photopolymerization Kinetics of Selected Dental Resins Using Fourier Infrared Spectroscopy (FTIR). *Materials*, 15(17), 5850. <https://doi.org/10.3390/ma15175850>
- Lang, M., Hirner, S., Wiesbrock, F., & Fuchs, P. C. (2022). A Review on Modeling Cure Kinetics and Mechanisms of Photopolymerization. *Polymers*, 14(10), 2074. <https://doi.org/10.3390/polym14102074>
- Lee, I. Y., Cho, B., Son, H., & Um, C. (2005). A new method to measure the polymerization shrinkage kinetics of light cured composites. *Journal of Oral Rehabilitation*, 32(4), 304-314. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2842.2004.01414.x>
- Leprince, J., Leloup, G., Vreven, J., Weiss, P., & Raskin, A. (2010). Polymères et résines composites. *HAL (Le Centre pour la Communication Scientifique Directe)*. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03431703>
- Leprince, J., Palin, W. M., Hadis, M. A., Devaux, J., & Leloup, G. (2013). Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dental Materials*, 29(2), 139-156. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.11.005>
- Li, W., Wang, K., Wang, Z., & Li, B. (2022). Optimal resin monomer ratios for light-cured dental resins. *Heliyon*, 8(9), e10554. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10554>

- Liu, F., Wang, R., Shi, Y., Jiang, X., Sun, B., & Zhu, M. (2013). Novel Ag nanocrystals based dental resin composites with enhanced mechanical and antibacterial properties. *Progress in Natural Science : Materials International*, 23(6), 573-578.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.11.011>
- Magne, P. (2012). Pascal Magne: 'It should not be about aesthetics but tooth-conserving dentistry'. *British Dental Journal*, 213(4), 189-91.
<https://doi.org/10.1038/sj.bdj.2012.769>
- Mai, S., Zhang, Q., Liao, M., Ma, X., & Zhong, Y. (2022). Recent Advances in Direct Adhesive Restoration Resin-Based Dental Materials With Remineralizing Agents. *Frontiers in dental medicine*, 3. <https://doi.org/10.3389/fdmed.2022.868651>
- Makvandi, P., Jamaledin, R., Jabbari, M., Nikfarjam, N., & Borzacchiello, A. (2018). Antibacterial quaternary ammonium compounds in dental materials : A systematic review. *Dental Materials*, 34(6), 851-867. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.03.014>
- Malhotra, N., & Mala, K. (2010). Light-curing considerations for resin-based composite materials : a review. Part I. *PubMed*, 31(7), 498-505 ; quiz 506, 508.
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20879203>
- Marovic, D., Par, M., Crnadak, A., Sekelja, A., Mandić, V. N., Gamulin, O., Rakić, M., & Tarle, Z. (2021). Rapid 3 s Curing : What Happens in Deep Layers of New Bulk-Fill Composites ? *Materials*, 14(3), 515. <https://doi.org/10.3390/ma14030515>
- Matinlinna, J. P., Lung, C. Y. K., & Tsoi, J. K. (2018). Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments : A review. *Dental Materials*, 34(1), 13-28.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.09.002>
- McCabe, J. F. (1985). Cure performance of light-activated composites by differential thermal analysis (DTA). *Dental Materials*, 1(6), 231-234. [https://doi.org/10.1016/s0109-5641\(85\)80048-8](https://doi.org/10.1016/s0109-5641(85)80048-8)
- Melo, M. A. S., De Figueiredo Guedes, S. F., Xu, H. H., & Rodrigues, L. K. A. (2013). Nanotechnology-based restorative materials for dental caries management. *Trends in Biotechnology*, 31(8), 459-467. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2013.05.010>
- Miranda, J., Junior, N., Henrique Da Luz, P., Venâncio, P., Salles, M. M., Lara, G., & Vasconcelos, L. (2020). Main supporting factors for longevity failure of composite resin restorations: a literature review. *Journal of Business & Technology*, Vol. 16, Issue 1.
- Mitragotri, S., & Lahann, J. (2009). Physical approaches to biomaterial design. *Nature Materials*, 8(1), 15-23. <https://doi.org/10.1038/nmat2344>

- Moharamzadeh, K., Van Noort, R., Brook, I. M., & Scutt, A. M. (2007). Cytotoxicity of resin monomers on human gingival fibroblasts and HaCaT keratinocytes. *Dental Materials*, 23(1), 40-44. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.11.039>
- Moldovan, M., Balazsi, R., Soancă, A., Roman, A., Sarosi, C., Prodan, D., Vlassa, M., Cojocaru, I., Saceleanu, V., & Cristescu, I. (2019). Evaluation of the Degree of Conversion, Residual Monomers and Mechanical Properties of Some Light-Cured Dental Resin Composites. *Materials*, 12(13), 2109. <https://doi.org/10.3390/ma12132109>
- Molin, C. J. (1992). Amalgam ? Fact and fiction. *European Journal of Oral Sciences*, 100(1), 66-73. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0722.1992.tb01811.x>
- Moraes, L.G.P., Rocha, R.S.F., Menegazzo, L.M., de Araujo, E.B., Yukimito, K., Moraes, J.C. (2008). Infrared spectroscopy: A tool for determination of the degree of conversion in dental composites. *Journal Applied Oral Science*, 16, 145–149.
- Moreau, J.L., Sun, L., Chow, L.C., Xu, H.H., (2011). Mechanical and acid neutralizing properties and bacteria inhibition of amorphous calcium phosphate dental nanocomposite. *Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials*. 98(1), 80–88.
- Morgan, D.R., Kalachandra, S., Shobla, H.K., Gunduz, N., Stejskal, E.O. (2000). Analysis of dimethacrylate copolymer (BisGMA and TEGDMA) network by DSC and ¹³C solution and solid-state NMR spectroscopy. *Biomaterials*, 21, 1897–1903.
- Musanje, L., Ferracane, J.L., Sakaguchi, R.L. (2009). Determination of the optimal photoinitiator concentration in dental composites based on essential material properties. *Dental Materials*, 25, 994-1000.
- Namba, N., Yoshida, Y., Nagaoka, N., Takashima, S., Matsuura-Yoshimoto, K., Maeda, H., Van Meerbeek, B., Suzuki, K., & Takashiba, S. (2009). Antibacterial effect of bactericide immobilized in resin matrix. *Dental Materials*, 25(4), 424-430. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.08.012>
- Neel, E. A. A., Aljabo, A., Strange, A. P., Ibrahim, S., Coathup, M. J., Young, A. B., Bozec, L., & Mudera, V. (2016). Demineralization & ; ndash ; remineralization dynamics in teeth and bone. *International Journal of Nanomedicine*, Volume 11, 4743-4763. <https://doi.org/10.2147/ijn.s107624>
- Nitta, K., Nomoto, R., Tsubota, Y., Tsuchikawa, M., & Hayakawa, T. (2017). Characteristics of low polymerization shrinkage flowable resin composites in newly-developed cavity base materials for bulk filling technique. *Dental Materials Journal*, 36(6), 740-746. <https://doi.org/10.4012/dmj.2016-394>

- Opdam, N. J., Van De Sande, F., Bronkhorst, E., Cenci, M. S., Bottenberg, P., Pallesen, U., Gaengler, P., Lindberg, A. A., Huysmans, M. D., & Van Dijken, J. W. V. (2014). Longevity of Posterior Composite Restorations. *Journal of Dental Research*, 93(10), 943-949. <https://doi.org/10.1177/0022034514544217>
- Ozturk, B., Cobanoglu, N., Cetin, A.R., Gunduz, B. (2013). Conversion degrees of resin composites using different light sources. *European Journal of Dentistry*, 7(1), 102-9.
- Padovani, G. C., Feitosa, V. P., Sauro, S., Tay, F. R., Durán, G., Paula, A. J., & Durán, N. (2015). Advances in Dental Materials through Nanotechnology : Facts, Perspectives and Toxicological Aspects. *Trends in Biotechnology*, 33(11), 621-636. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.09.005>
- Palin, W.M., Hadis, M.A., Leprince, J.G., Leloup, G., Boland, L., Fleming, G.J., Krastl, G., Watts, D.C. (2014). Reduced polymerization stress of MAPO-containing resin composites with increased curing speed, degree of conversion and mechanical properties. *Dental Materials*, 30, 507–516.
- Palin, W. M., Leprince, J., & Hadis, M. A. (2018). Shining a light on high volume photocurable materials. *Dental Materials*, 34(5), 695-710. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.02.009>
- Patel, E., Choonara, Y. E., & Pillay, V. (2020). Dental biomaterials : challenges in the translation from lab to patient. *South African Dental Journal*, 75(1). <https://doi.org/10.17159/2519-0105/2020/v75no1a2>
- Perdigão, J. (2020). Current perspectives on dental adhesion : (1) Dentin adhesion – not there yet. *Japanese Dental Science Review*, 56(1), 190-207. <https://doi.org/10.1016/j.jdsr.2020.08.004>
- Pfeifer, C.S., Ferracane, J.L., Sakaguchi, R.L., Braga, R.R. (2009). Photoinitiator content in restorative composites: Influence on degree of conversion, reaction kinetics, volumetric shrinkage and polymerization stress. *American Journal of Dentistry*, 22, 206-10.
- Pianelli, C., Devaux, J., Bebelman, S., Leloup, G. (1999). The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins. *Journal of Biomedical Research*, 48, 675–681.
- Pontons-Melo, J.C., Furuse, A.Y., Mondelli, J. (2011). A direct composite resin stratification technique for restoration of the smile. *Quintessence International*, 42(3), 205-11.
- Powers, J.M., Sakaguchi, R.L. (2007). Resin composite restorative materials. In (Ed.), *Craig's Restorative Dental Materials* (12th ed., pp. 189-190). Elsevier

- Price, R. W. (2017). Light Curing in Dentistry. *Dental Clinics of North America*, 61(4), 751-778. <https://doi.org/10.1016/j.cden.2017.06.008>
- Price, R.B., Labrie, D., Whalen, J.M., Felix, C.M. (2011). Effect of distance on irradiance and beam homogeneity from 4 light-emitting diode curing units. *Journal of the Canadian Dental Association*, 77, b9.
- Price, R.B.T., McLeod, M.E., Felix, C.M. (2010). Quantifying light energy delivered to a Class I restoration. *Journal of the Canadian Dental Association*, 76, a23.
- Raskin, A. (2009). Les résines composites [The composite resins]. *Société Francophone de Biomatériaux Dentaires*.
- Raskin, A., Lehmann, N. (2009). Résines composites en technique directe : Propriétés, intérêts et indications cliniques [Direct-applied composite resins: properties, benefits and clinical indications.]. *Les Cahiers de prothèse*, 148. <https://hal.science/hal-03467912>
- Raskin, A., Salomon, J.P., Sabbagh, J. 2005. Les résines composites. Classification. Evolution [The composite resins. Classification. Evolution.]. *Réalités Cliniques*, 16(4).
- Redman, C. D. J., Hemmings, K., & Good, J. (2003). The survival and clinical performance of resin-based composite restorations used to treat localised anterior tooth wear. *British Dental Journal*, 194(10), 566-572. <https://doi.org/10.1038/sj.bdj.4810209>
- Reichl, F.X., Simon, S., Esters, M., Seiss, M., Kehe, K., Kleinsasser, N., Hickel, R. (2006). Cytotoxicity of dental composite (co)monomers and the amalgam component Hg(2+) in human gingival fibroblasts. *Archives of Toxicology*, 80(6), 465-472.
- Ribas-Massonis, A., Cicujano, M., Duran, J., Besalú, E., & Poater, A. (2022). Free-Radical Photopolymerization for Curing Products for Refinish Coatings Market. *Polymers*, 14(14), 2856. <https://doi.org/10.3390/polym14142856>
- Rocha, M. G., Ottenga, M. E., Zoidis, P., Pontes, S., Reis, A., & De Oliveira, D. C. R. S. (2022). Effect of dental headlights spectrum on the polymerization and working time of light-cured resin composites. *Journal of Clinical and Experimental Dentistry*, e492-e498. <https://doi.org/10.4317/jced.59628>
- Rode, K.M., de Freitas, P.M., Lloret, P.R. (2009). Micro-hardness evaluation of a micro-hybrid composite resin light cured with halogen light, light-emitting diode and argon ion laser. *Lasers in Medical Science*, 24(1), 87-92.
- Roulet, J., & Price, R. W. (2014). Light curing - guidelines for practitioners - a consensus statement from the 2014 symposium on light curing in dentistry held at Dalhousie

- University, Halifax, Canada. *Journal of Adhesive Dentistry*, 16(4), 303-304.
<https://doi.org/10.3290/j.jad.a32610>
- Rueggeberg, F. A., Giannini, M., Arrais, C. A. G., & Price, R. W. (2017). Light curing in dentistry and clinical implications : a literature review. *Brazilian Oral Research*, 31(suppl 1). <https://doi.org/10.1590/1807-3107bor-2017.vol31.0061>
- Ruyter, I.E., Svendsen, S.A. (1978). Remaining Methacrylate Groups in Composite Restorative Materials, *Acta Odontologica Scandinavica*, 36, 75-82.
- Sajjanhar, I., Mishra, P. (2019). Direct versus indirect restoration: A review. *Indian Journal of Conservative and Endodontics*, 4(3), 75-8.
- Salehi, S., Gwinner, F., Mitchell, J. C., Pfeifer, C. S., & Ferracane, J. L. (2015). Cytotoxicity of resin composites containing bioactive glass fillers. *Dental Materials*, 31(2), 195-203. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.12.004>
- Saravanan, M., Barik, S. K., MubarakAli, D., Prakash, P., & Pugazhendhi, A. (2018). Synthesis of silver nanoparticles from *Bacillus brevis* (NCIM 2533) and their antibacterial activity against pathogenic bacteria. *Microbial Pathogenesis*, 116, 221-226. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.01.038>
- Schweikl, H., Spagnuolo, G., Schmalz, G. (2006). Genetic and cellular toxicology of dental resin monomers. *Journal of Dental Research*, 85(10), 870-877.
- Shah, P. K., & Stansbury, J. W. (2021). Photopolymerization shrinkage-stress reduction in polymer-based dental restoratives by surface modification of fillers. *Dental Materials*, 37(4), 578-587. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2021.01.013>
- Soares, C. G., Bicalho, A., Verissimo, C., Soares, P. V., Tantbirojn, D., & Versluis, A. (2016). Delayed Photo-activation Effects on Mechanical Properties of Dual Cured Resin Cements and Finite Element Analysis of Shrinkage Stresses in Teeth Restored With Ceramic Inlays. *Operative Dentistry*, 41(5), 491-500. <https://doi.org/10.2341/15-090-l>
- Stavropoulos, Y., Kammona, O., Chatzi, E. G., & Kiparissides, C. (2001). Multivariate statistical analysis of mid-infrared spectra for the online monitoring of 2-ethylhexyl acrylate/styrene emulsion copolymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(7), 1776-1787. <https://doi.org/10.1002/app.2020>
- Susteric, D., Cevc, P., Funduk, N., Pintar, M.M. (1997). Determination of curing time in visible-cured composite resins of different thickness by electron paramagnetic resonance. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 507–510.

- Tabatabaei, M. H., Nahavandi, A. M., Khorshidi, S., & Hashemikamangar, S. S. (2019). Fluorescence and Opalescence of Two Dental Composite Resins. *European Journal of Dentistry*, 13(04), 527-534. <https://doi.org/10.1055/s-0039-1696899>
- Tirumala, D., Sravanthi, T., Nagesh, B., Sunil, C. R., Chowdary, B. R., & Swapnika, P. (2022). Effect of the different chromatic filters of the dental operating microscope on the volumetric shrinkage, surface hardness, and depth of cure of bulk fill composite. *Medicine and Pharmacy Reports*. <https://doi.org/10.15386/mpr-2012>
- Tobi, H., Kreulen, C. M., Vondeling, H., & Van Amerongen, W. (1999). Cost-effectiveness of composite resins and amalgam in the replacement of amalgam Class II restorations. *Community Dentistry and Oral Epidemiology*, 27(2), 137-143. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0528.1999.tb02003.x>
- Van Landuyt, K., Nawrot, T. S., Geebelen, B., De Munck, J., Snauwaert, J., Yoshihara, K., Scheers, H., Godderis, L., Hoet, P., & Van Meerbeek, B. (2011). How much do resin-based dental materials release ? A meta-analytical approach. *Dental Materials*, 27(8), 723-747. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.05.001>
- Venhoven BAM, De Gee AJ, Davidson CL (1993). Polymerization contraction and conversion of BisGMA-based methacrylate resins. *Biomaterials* 14:871-875.
- Vila Domínguez, A., Algaba, R. A., Canturri, A. M., Rodríguez-Villodres, Á., & Smani, Y. (2020). Antibacterial Activity of Colloidal Silver against Gram-Negative and Gram-Positive Bacteria. *Antibiotics*, 9(1), 36. <https://doi.org/10.3390/antibiotics9010036>
- Vreven, J., Raskin, A., Sabbagh, J., Vermeersch, G., Leloup, G. (2005). Résines composites. *Odontologie*. [http://dx.doi.org/10.1016/S1283-0860\(05\)40032-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1283-0860(05)40032-9)
- Walters, N.J., Xia, W., Salih, V., Ashley, P.F., Young, A.M. (2016). Poly(propylene glycol) and urethane dimethacrylates improve conversion of dental composites and reveal complexity of cytocompatibility testing. *Dental Materials*, 32, 264–277.
- Weng, Y., Howard, L., Guo, X., Chong, V. J., Gregory, R. L., & Xie, D. (2012). A novel antibacterial resin composite for improved dental restoratives. *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, 23(6), 1553-1561. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4629-z>
- Willems, G., Lambrechts, P., Braem, M., Vanherle, G. (1993). Composite resins in the 21st century. *Quintessence International*, 24(9), 641-58.
- Williams, P.T., Johnson, L.N. (1993). Composite resin restoratives revisited. *Journal of the Canadian Dental Association*, 59(6), 538-543.

- Yang, J., Silikas, N., & Watts, D. C. (2022). Polymerization and shrinkage kinetics and fracture toughness of bulk-fill resin-composites. *Dental Materials*, 38(12), 1934-1941. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2022.10.002>
- Yin, I. X., Zhang, J., Zhao, I. S., Mei, M. L., Li, Q., & Chu, C. H. (2020). The Antibacterial Mechanism of Silver Nanoparticles and Its Application in Dentistry. *International Journal of Nanomedicine*, Volume 15, 2555-2562. <https://doi.org/10.2147/ijn.s246764>
- Yoshida, K., Greener, E.H. (1994). Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *Journal of Dentistry*, 22, 296-9.
- Yoshii, E. (1997). Cytotoxic effects of acrylates and methacrylates: relationships of monomer structures and cytotoxicity. *Journal of Biomedical Materials Research*, 37(4), 517-524.
- Young, A.M., Rafeeka, S.A., Howlett, J.A. (2004). FTIR investigation of monomer polymerisation and polyacid neutralisation kinetics and mechanisms in various aesthetic dental restorative materials. *Biomaterials*, 25, 823–833.
- Yu, P. S., Yap, A., & Wang, X. Y. (2017). Degree of Conversion and Polymerization Shrinkage of Bulk-Fill Resin-Based Composites. *Operative Dentistry*, 42(1), 82-89. <https://doi.org/10.2341/16-027-1>
- Yu, P., Xu, Y., & Liu, Y. (2021). Polymerization shrinkage and shrinkage stress of bulk-fill and non-bulk-fill resin-based composites. *Journal of Dental Sciences*, 17(3), 1212-1216. <https://doi.org/10.1016/j.jds.2021.12.004>
- Zimmerli, B., Strub, M., Jeger, F., Stadler, O., Lussi, A. (2010). Composite materials: composition, properties and clinical applications. A literature review. *Schweiz Monatsschr Zahnmed*, 120(11), 972-86.